Silylentransferreaktionen von 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trimethyldisilan

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von

Cristina Mitrofan
aus Husi / Rumänien

1. Referent:	Prof. Dr. W.-W. du Mont
2. Referent:	Prof. Dr. M. Tamm
eingereicht am:	06.05.2009
mündliche Prüfung (Disputation) am:	08.07.2009
Druckjahr 2010	

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

1) C. Mitrofan, E. Seppälä, D. Bugnariu, W.-W. du Mont, A. Dransfeld, M. Flock, „$Me_3SiSiCl_3$ as a Mild Silylating Agent: Access to a Per-silylated Phosphaalkene“ (Poster), *3rd European Silicon Days – The 14th International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Würzburg, 31. Juli – 05. August 2005.
2) C. Mitrofan, R.-M. Bîrzoi, D. Bugnariu, R. Guerrero Gimeno, T. Gust, A. Riecke, R. Bartsch, W.-W. du Mont, „Steric Tuning of New Bifunctional Phosphaalkenes“(Poster), *13. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie*, RWTH Aachen, 18.-19. September 2006.
3) C. Mitrofan, R.-M. Bîrzoi, D. Bugnariu, R. Guerrero Gimeno, T. Gust, A. Riecke, R. Bartsch, W.-W. du Mont, „Steric Tuning of New Bifunctional Phosphaalkenes“(Poster), *9. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute*, Universität Rostock, Warnemünde Mecklenburg Vorpommern, 5.-6. Oktober 2006.
4) C. Mitrofan, R. M. Bîrzoi, E. Seppälä, D. Bugnariu, T. Gust, W.-W. du Mont, H. Marsmann, A. Dransfeld, M. Flock, “Revisiting the *ZANIN-KARNOP* Reaction (R_2C=PCl / Si_2Cl_6) using $Me_3GeSiCl_3$ and $Me_3SiSiCl_3$ as Reductive Silylating Agents” (Poster), *10th Northern-German Doctoral Student Colloquium of Inorganic Chemistry*, Bremen 26.-27. September 2007.
5) C. Mitrofan, R. M. Bîrzoi, E. Seppälä, D. Bugnariu, T. Gust, W.-W. du Mont, H. Marsmann, A. Dransfeld, M. Flock, “Revisiting the *ZANIN-KARNOP* Reaction (R_2C=PCl / Si_2Cl_6) using $Me_3GeSiCl_3$ and $Me_3SiSiCl_3$ as Reductive Silylating Agents” (Poster), *4th European Silicon Days,* Bath (UK) 9.-11. September 2007.
6) C. Mitrofan, T. Gust, R.-M. Bîrzoi, A. Riecke, E. Seppälä, W.-W. du Mont, P. G. Jones, H. Marsmann, „Dichlorosilylene Transfer from the Disilane $Me_3SiSiCl_3$ to *P*-Halogenophosphaalkenes R_2C=PX (X= F, Cl)“ (Vortrag), *5th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Regensburg, 10.-11. März 2008.

7) C. Mitrofan, W.-W. du Mont, Dichlorosilylene Transfer from $Me_3SiSiCl_3$ to *P*-Halogenophosphaalkenes $R_2C{=}PX$ (X= Cl, F)“ (Vortrag), *Tag der Chemie* TU Braunschweig, September 2008.

8) C. Mitrofan, T. Gust, R.-M. Bîrzoi, A. Riecke, E. Seppälä, W.-W. du Mont, P. G. Jones, H. Marsmann, „Reactions of to *P*-Halogenophosphaalkenes $R_2C{=}PX$ (X= F, Cl) Involving Dichlorosilylene Transfer from $Me_3SiSiCl_3$“ (Vortrag), *11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie*, Technische Universität Braunschweig, Burg Warberg, 25.-26. September 2008.

9) C. Mitrofan, T. Gust, R.-M. Bîrzoi, A. Riecke, E. Seppälä, W.-W. du Mont, P. G. Jones, H. Marsmann, “The Role of Substituents in Dichlorosilylene Transfer to *P*-Halogenophosphaalkenes $R_2C{=}PX$ (X= F, Cl)” (Poster), *14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie*, Garching/München 8.-10. Oktober 2008.

Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. W.-W. Du Mont für die anregende Themenstellung dieser Arbeit, sein Interesse an meinem Forschungsgebiet, die hervorragenden Arbeitsbedingungen sowie für seine Bereitschaft zur klärenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones und Frau R.-M. Bîrzoi danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. L. Ernst (NMR, TU Braunschweig) und Herrn Prof. Dr. H. Marsmann (Universität Paderborn) danke ich für die Aufnahme und für die Auswertung einiger NMR-Spektren. Zudem danke ich Frau P. Holba-Schulz, Frau I. Rübesamen und Frau D. Deuse für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. Nyulàszi und Z. Benkõ danke ich für einige Berechnungen. An der gleiche Stelle möchte ich Herrn Priv. Doz. J. Grunenberg und K. Brandhorst für deren Bemühungen mir den Programm Gaussian zu erklären.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Dr. U. Papke, Frau D. Döring sowie Dr. T. Beuerle.

Herrn Dr. R. Bartsch danke ich für seine Anregungen in den Arbeitskreiseminaren und seine Vorschläge.

Allen Mitarbeiter der Zentralen Einrichtungen der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig, namentlich I. Kossebau, U. Badke, M. Miehe, B. Junge (Sekretariat), G. Kraft, M. Monien (Elementaranalyse), K. Kadhim (UV-Vis-, IR-Spektroskopie), H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), B. Heinemann, J. Gebhardt (feinmechanische Werkstatt), T. Kaschner, R. Gruß, M. Kruse (Chemikalienlager) und I. Kurz (Galsgerätelager) danke ich für Ihre Bemühungen.

Bei allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und meine Kollegen – vor allem Dr. E. Dürr (geb. Seppälä), Dr. R. Guerrero-Gimeno, Dr. C. G. Daniliuc, Dr. C. Hrib, Dr. D. Bugnariu, Dr. C. Wismach, C. Wölper, Dr. E. Zerbe, S. Kollmann, R.-M. Bîrzoi, D. Lungu, A. Riecke und C. Goers – mein Dank für den Spaß sowohl während als auch nach der Arbeit.

Meiner Freunde S. Hartung und J. Wefer gilt mein aufrichtiger Dank für die Korrektur deutscher Schreibfehlern dieser Arbeit.

Schließlich gilt ein besonderer Dank meinen Eltern (Aneta und Costică Georgescu) für die Ermöglichung meines Studiums und meinem Mann Liviu für seine ständige Hilfsbereitschaft und Rücksicht. Mein Dank gilt auch meinem Bruder Andrei und meiner Schwester Alexandra, die mich ständig motiviert haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung

Chlorsubstituierte Disilane sind schon bekannt; sie entstehen als Nebenprodukte bei der Rochow-Müller Synthese, die zur Zeit die wichtigste industrielle Darstellungsmethode von Silanen ist.

Ein Isomer des in der industriellen „Disilanfraktion“ vorkommenden 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trimethyldisilans ist Trimethyl(trichlor)disilan (**1**). Es werden in diesem Arbeit Reaktionen mit **1** dargestellt, in denen Dichlorosilylen- und/oder Trichlorosilyleinheiten auf verschiedene Substrate übertragen werden konnten.

Als Modellstudie zu neuen Verwendungsmöglichkeiten der Disilanfraktion wurden in dieser Arbeit neue Reaktionen mit **1** untersucht, in denen **1** als Quelle oder Ersatz von Dichlorsilylen wirken kann.

Als Ausgangsmaterialien wurden alkylsubstituierte Chlorgermane, Chlorphosphane, und P-halogensubstituierte Methylenphosphane verwendet.

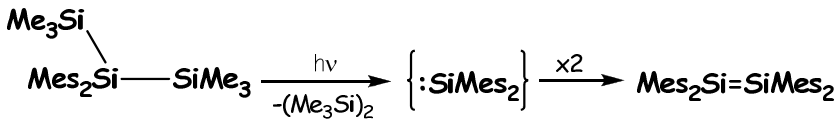
2 Einleitung und bisheriger Kenntnisstand

Die vorliegende Arbeit stellt Reaktionen von 1,1,1-Trichloro-2,2,2-trimethyldisilan (**1**) als Dichlorosilylenquelle mit verschiedenen phosphorhaltigen Substraten vor. Sowohl die Instabilität des frisch-hergestellten Dichlorosilylens bei Raumtemperatur als auch seine literaturbekannte Polymerisation werden im *Kapitel 2.2* umfangreich diskutiert. Die bisher bekannten niederkoordinierten Silicium-Verbindungen werden im *Kapitel 2.1* zusammengefasst. Trotz der fast gleichzeitigen Entwicklung der Silylen-, Silen- und Disilenchemie wurde eine chronologische Darstellung versucht.

2.1 Niederkoordinierte Siliciumverbindungen

2.1.1 Disilene

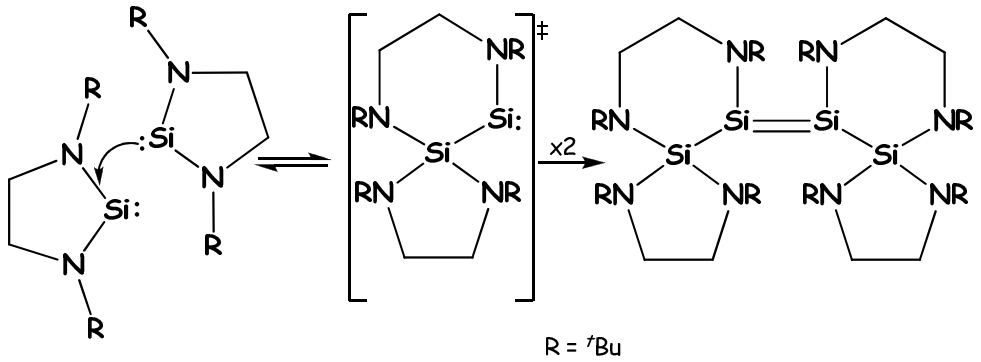
Obwohl Mehrfachbindungen in der Kohlenstoff Chemie eine wichtige Rolle spielen wurde es lange Zeit für unmöglich gehalten, dass schwere Homologe des Kohlenstoffs Doppel- und Dreifachbindungen bilden könnten. Die Idee, dass Mehrfachbindungen in dem Fall von Kohlenstoff-Homologen generell instabil seien, wurde 1976 widerlegt, als Lappert et al. das Tetraalkyldistannen ($R_2Sn{=}SnR_2$, R = $CH(SiMe_3)_2$)[1] synthetisierten. Nur fünf Jahre später, im Jahre 1981, erfolgte durch West, Fink und Michl[2] die Synthese der ersten Verbindung mit Si=Si Doppelbindung, die als Dimerisierungsprodukt eines postuliertes Silylens (*s. Schema 2.1.1*) entstand.



Schema 2.1.1 Die erste Disilen - Herstellungsmethode nach R. West und J. Michl[2]

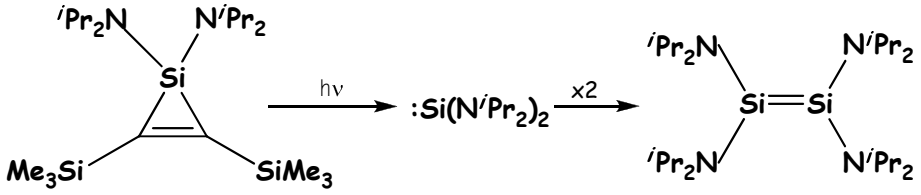
Mehr als 50 neue Disilene[3a,4] wurden in den letzten 38 Jahren hergestellt, die meisten sind Tetraaryldisilene. Es gibt aber auch Beispiele von Disilenen mit Alkyl-, Silyl- oder Aminosubstituenten[4-6]. 1996 haben Okazaki und West einen Übersichtsartikel[5] über die bis zu diesem Zeitpunkt bekannten Disilene publiziert, worin deren Reaktivität umfangreich diskutiert wurde.

Ein interesantes Gleichgewicht zwischen einem Silylen und seinem Tetramer wurde von R. West et al. 1999 veröffentlicht. Zwei Silylenmoleküle haben in einer ersten Phase ein Adukt gebildet, das durch Silyleninsertion von einem Molekül in die Si-N Bindung des anderen und gleichzeitige Umwandlung in eine Aminosilylsilylen entstanden ist. Erst dann dimerisierten zwei dieser Einheiten zum unten dargestellten Disilen (*s. Schema 2.1.2*).



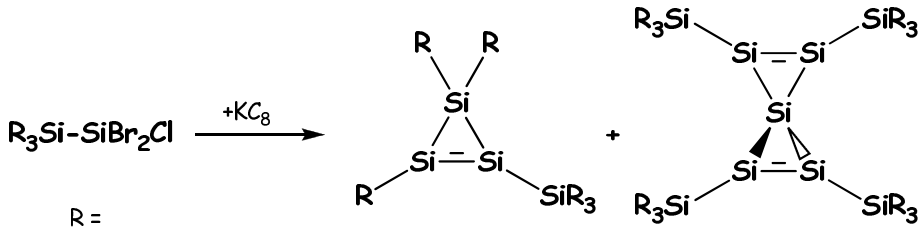
Schema 2.1.2 Dynamisches Gleichgewicht Silylene – Disilen nach R. West[7]

Kira et al.[8] berichtete 1998 über die Dimerisierung eines photolytisch hergestellten aminosubstituierten Silylens; es wurde anschließend eine Disilen $(^{i}Pr_2N)_2Si{=}Si(N^{i}Pr_2)_2$ erhalten. Spätere Rechnungen[9] haben bewiesen, dass es sich um ein schwaches Addukt zwischen zwei Silylenen (sehr lange Si-Si Bindung 2.472 Å), und nicht um eine Disilen handelte (*s. Schema 2.1.3*).



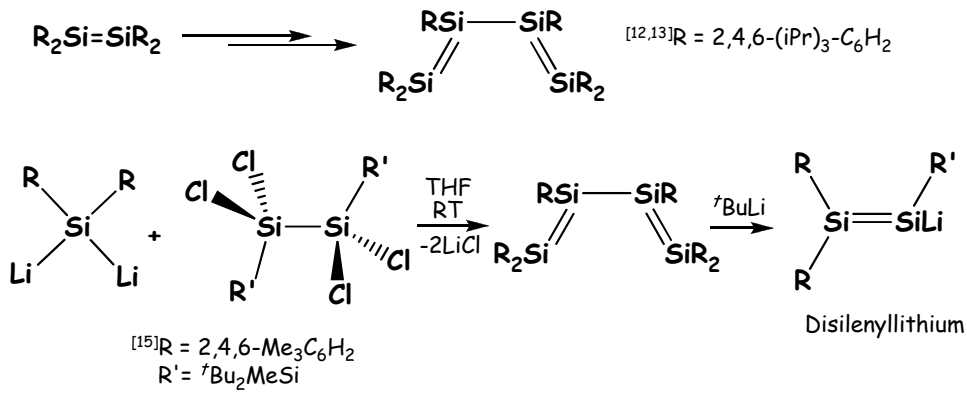
Schema 2.1.3 Dimerisierung einer Diaminosilylene nach Kira[8]

Eine interesante Reaktion ist die Entstehung des Spiropentasiladiens[10] (*s. Schema 2.1.4*) als Folge einer reduktive Eliminierung des Halogens von einem Chlorodibromosilylderivat $R_3Si\text{-}SiBr_2Cl$[11] mit Kaliumgraphit (KC_8). Es sind bisher keine Kohlenstoffanaloga des Spiropentasiladiene isoliert worden.



Schema 2.1.4 Spiropentasiladiene nach Kira[10]

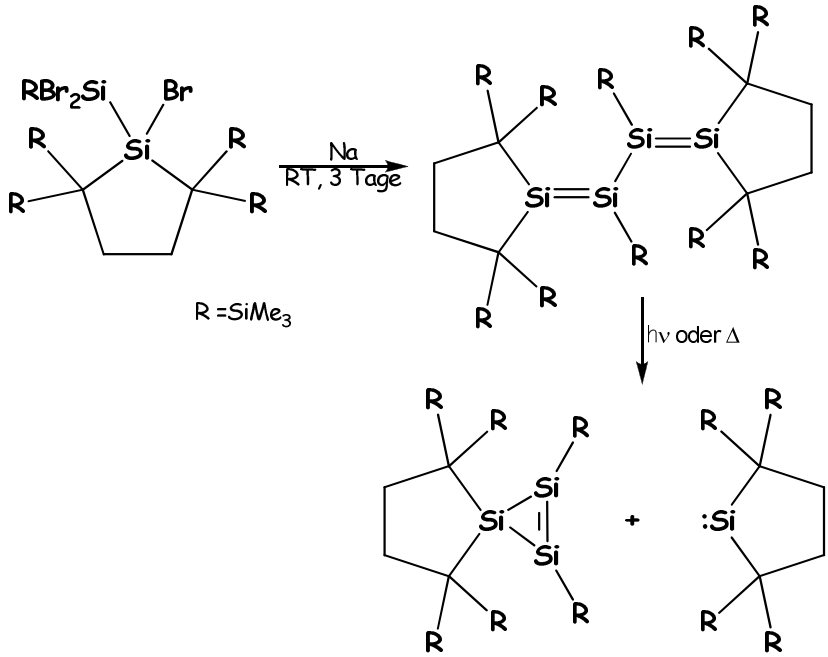
Die erste Veröffentlichung über ein Tetrasilabuta-1,3-diene ($R_2Si{=}Si(R')$-$(R')Si{=}SiR_2$, R, R‘ = 2,4,6-(^{i}Pr)$_3C_6H_2$) publizierte der Arbeitskreis Weidenbruch[12,13]. Die Herstellung erfolgte aus einem Tetraryldisilen (*s. Schema 2.1.5*) durch eine Reihe von Reaktionen: Metallierung, Halogenierung und anschließende Kuplungsreaktionen. Im Gegensatz zu Kohlenstoffanaloga, die eine *s-cis* Konfiguration bevorzugen, wurde in dem Fall von Tetrasilabuta-1,3-dien eine *s-trans* Konfiguration sowohl in Lösung als auch im Festkörper bestätigt. Nichts desto trotz wurde von keinen 1,3-Diels Alder Reaktionen der oben genannten Verbindung berichtet. Statt dessen haben Weidenbruch et al. die Reaktivität[14] mit kleinere Molekülen wie H_2O, NH_3, Cl_2, O_2, S_8 untersucht.



Schema 2.1.5 Die erste Tetrasilabuta-1,3-diene nach Weidenbruch[12] und Sekiguchi[15]

Wenige Jahre später hat A. Sekiguchi[15] ein Tetrasilabuta-1,3-dien mit anderen Resten am Silicium ($R_2Si{=}Si(R')$-$(R')Si{=}SiR_2$, R‘ = ^{t}Bu$_2$MeSi, R = 2,4,6-Me$_3C_6H_2$), das ebenso eine synclinale Konformation aufweist, publiziert. In der gleiche Veröffentlichung berichtete Sekiguchi auch über die Silicium Analogverbindung des Vinyllithium, nämlich das Disilenyllithium.

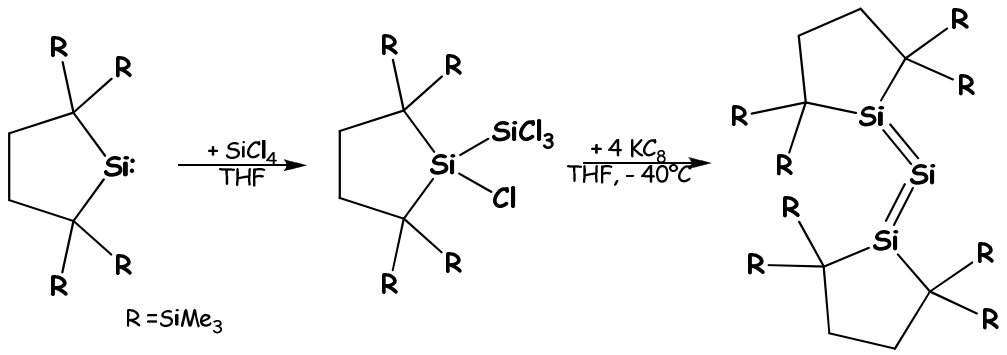
Erst 2007 entdeckte M. Kira[16] eine Tetrasila-1,3-dien mit einer anticlinalen Geometrie (*s. Schema 2.1.6*).



Schema 2.1.6 Tetrasila-1,3-diene nach Kira[16]

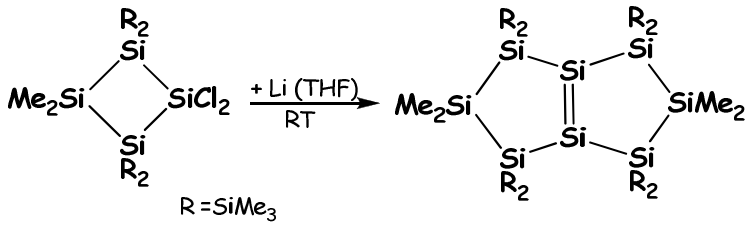
Durch Thermolyse oder Photolyse konnte gezeigt werden, dass die konjugierten Si=Si Doppelbindungen sich im Gegensatz zur C=C Doppelbindung selektiv zu einem Cyclotrisilen und einem Silylen zersetzten.

Es wurden nicht nur Verbindungen mit konjugierter Si=Si Doppelbindung untersucht, sondern auch mit kumulierten Si=Si=Si Doppelbindungen publiziert, die erste wurde 2003 von Kira[17] veröffentlicht (*s. Schema 2.1.7*). Die gewinkelte Geometrie des vermuteten „sp"-hybridisierten Silicium Atom wurde diskutiert. Laut Kira spricht der auftretende Winkel der Gerüstatome Si=Si=Si (136.5°) für eine andere Hybridisierung, die beim Kohlenstoff bis jetzt nicht beobachtet wurde. Das Molekül kann nicht einfach als ein Analogon des Kohlenstoffkumulens diskutiert werden. Die Röntgenstruktur wies eine Unordnung auf, mit 4 möglichen Positionen des mittleren Silicium Atoms, was die Rotation der Si=Si Doppelbindung andeutete.



Schema 2.1.7 Trisilaallene nach Kira[17]

Die Oberfläche des Siliciums (Si(001)) wird als Si=Si Doppelbindung kondensiert in Fünfring- und Sechsring-Systemen betrachtet[18]. Der erste gelungene Versuch eine naturähnliche Silicium Verbindung herzustellen fand in Arbeitskreis Kira[19] statt. 2005 wurde die erste Struktur eines kondensierten bizyklischen Disilen veröffentlicht (*s. Schema 2.1.8*). Diese Entdeckung öffnete neue Wege für die Untersuchungen der Siliciumoberfläche. Damit wurde eine Strategie für die Herstellung neuartiger siliciumhaltige Materialien vorgeschlagen.

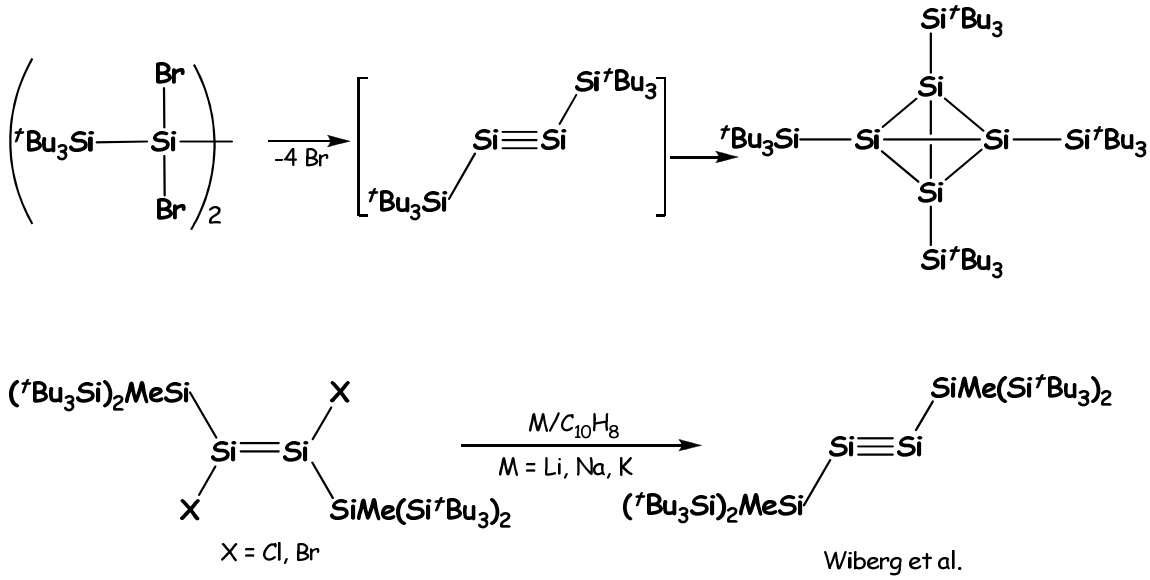


Schema 2.1.8 Ein Modell für Siliciumoberfläche (Kira[19])

2.1.2 Disiline

Die Isolierung einer Spezies mit Si-Si Dreifachbindung, obwohl andere schwerere Analoga (Ge-Ge-[20], Sn-Sn-[21] und Pb-Pb-Dreifachbindung[22]) schon literaturbekannt waren, ist bis vor kurzem eine Herausforderung gewesen. Das erste Indiz für die Entstehung eines Disilins wurde bei der Dehalogenierung von einem Tetrasilan erhalten, nachdem das instabile Disilin sich spontan zu dem ersten Tetrahedro-tetrasilan (*s. Schema 2.1.9*) umgelagert hatte[23]. Der sterisch anspruchvolle $^{t}Bu_3Si$-Rest war zu klein um die Dreifachbindung zu schützen. Wiberg publizierte im Jahr 2002 das erste NMR-

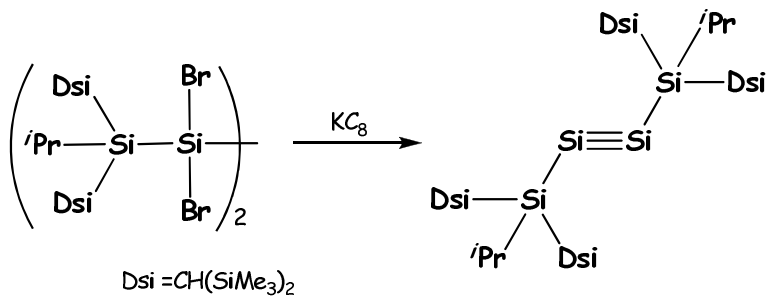
spektroskopisch[24] und durch Abfangreaktionen[25] charakterisierte Disilin mit extrem sperrigeren Resten am Siliciumatom, $(^tBu_3Si)_2MeSi$, (*s. Schema 2.1.9*). Als Ausgangsmaterial für die Dehalogenierung wurde diesmal eine Disilen gewählt.



Schema 2.1.9 Der Weg zu Disilin von Wiberg[23-25]

Wibergs experimentelle Daten wurden durch DFT Rechnungen gestützt. Es wurde betätigt, dass eine Disilin Molekül mit $(^tBu_3Si)_2MeSi$ Substituenten stabil gegen Isomerisierungs- und Dimerisierungsprozesse ist. Es wurden sowohl die Si-Si Bindungslängen (2.072 Å), als auch der *trans*-bent Winkel Si-Si≡Si (148°) berechnet[26].

Die ersten kristallographischen Daten über ein Disilin wurden 2004 von Sekiguchi[27] veröffentlicht (*s. Schema 2.1.10*). Bei der Reaktion von 2,2,3,3-Tetrabromo-1,1,4,4-tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1,4-diisopropyltetrasilan mit 4 Äquivalenten an Kalium Graphit (KC_8) in getrockentem THF sind grüne Kristalle von 1,1,4,4-tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]-1,4-diisopropyl-2-tetrasilin entstanden.



Schema 2.1.10 Das erste kristallographisch untersuchte Disilin (Sekiguchi[27,28])

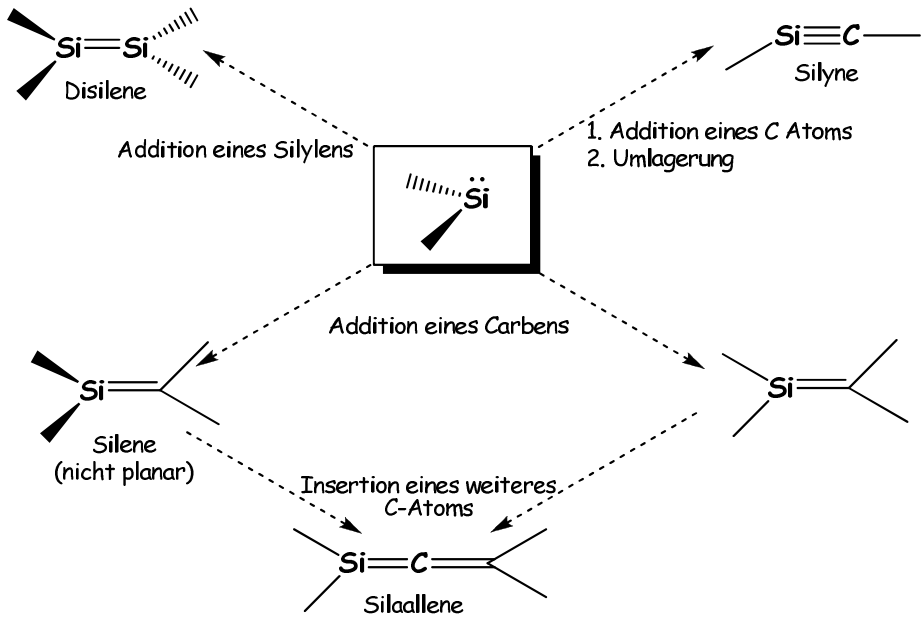
Die Si-Si Bindungslänge betrug im Einklang mit theoretischen Berechnungen 2.062 Å, während der *trans*-bent Winkel Si-Si≡Si (137.4°) deutlich kleiner war als der berechnete Wert[26]; das führte zuerst zu einer Kontroverse über die Existentz der Si-Si Dreifachbindung. Zwei Jahre später haben Sekiguchi[29], West und Apeloig mit einem Festkörper ^{29}Si-NMR und theoretischen Berechnungen diese Verbindung nochmal ins Licht gebracht, dabei die Natur von der Si-Si Dreifachbindung untersucht. Es wurde geklärt, dass Si-Si Dreifachbindung aus einer σ-Bindung und zwei „nondegenerated" π- Bindungen bestand.

Eine Reduktion des oben gennantes Disilins mit ^{t}BuLi gelang Sekiguchi 2007. Das entstandene Disilenyllithium[30] wurde mit 82% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisert; auch anhand der X-Ray Spektroskopie, als erstes Beispiel seiner Verbindungsklasse. Die Reaktion kann formal als eine Addition des „LiH-Moleküls" an die Dreifachbindung Si≡Si betrachtet werden, und öffnete ein neuen Weg für die Herstellung von Disilenderivaten.

2.1.3 Silylene

Eine Silylenspezies kann allgemein als eine mononukleare, bivalente Silicium(II)-Verbindung beschrieben werden, der Formel SiX_2, wobei X^- ein monodentaten, oder $(X_2)^{2-}$ ein bidentaten Substituenten darstellt. Als Reaktionszwischenstufen in verschiedenen thermischen und photochemischen Reaktionen sind Silylene ebenso wichtig für die Siliciumchemie wie es deren Partner, die Carbene, für die Kohlenstoffchemie sind[31,32]. Es wurde lange Zeit spekuliert, dass sowohl Silylene als auch Carbene kurzlebige Spezies sind, die nur in Gasphase oder bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden konnten. Die Chemie der Silylene hat sich in parallel mit der Chemie der Disilene und Silene

entwickelt[33]. In *Schema 2.1.11* ist ein allgemeiner Zusammenhang zwischen diese drei niedrigkoordinierten Siliciumspezies dargestellt.

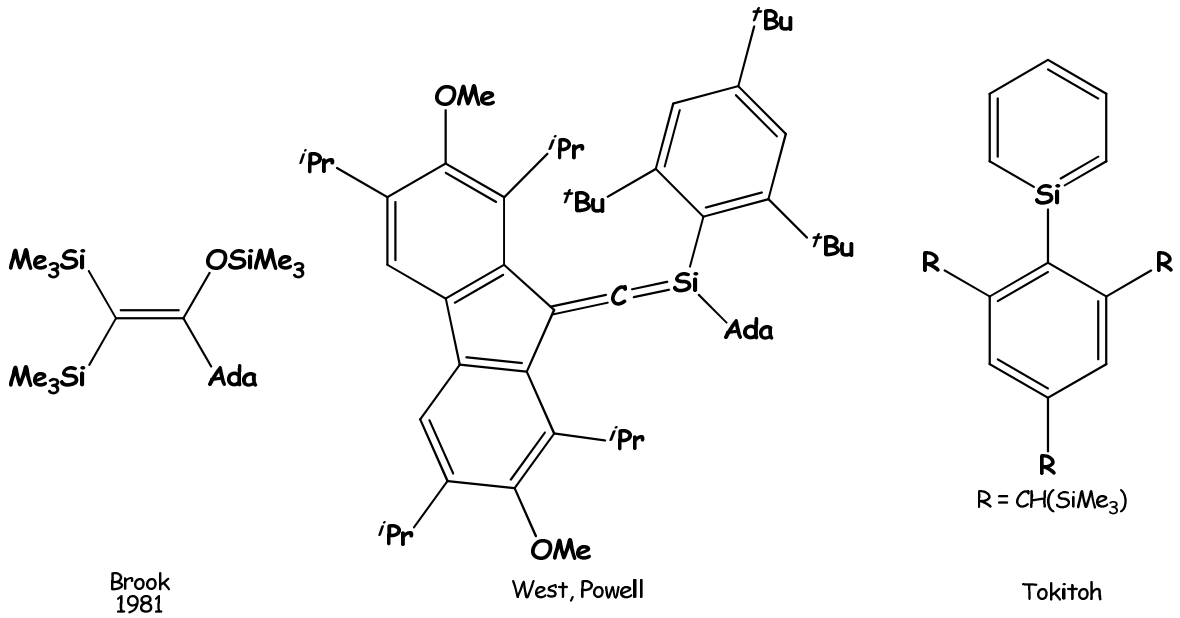


Schema 2.1.11 Zusammenhang zwischen Niedrigkoordinierte Siliziumspezies

Während die Verbindungen des tetrakoordinierten Siliciums sehr stabil und relativ unreaktiv sind, sind alle diese obengennanten Spezies sehr reaktive, meistens nur als Zwischenstufen beobachtete Verbindungen.

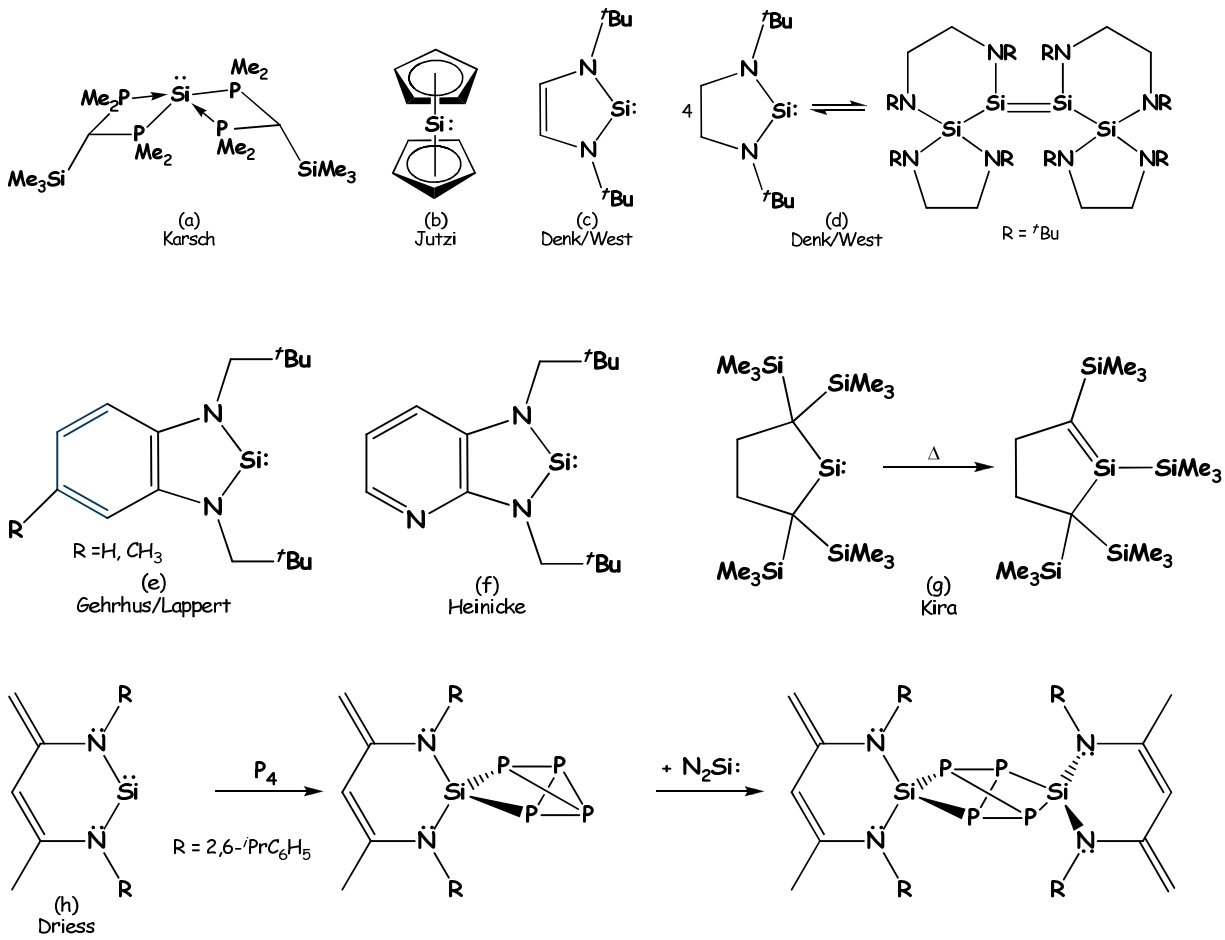
Das erste kristallographisch charakterisert Silen wurde 1981 von Brook[34] erhalten. Er hatte erklärt, dass die sterisch anspruchvolleren Substituenten am Kohlenstoff die richtige Strategie für die Herstellung weiterer Silene sein sollte. Trotz seiner kinetische Stabilität (keine Dimerisierung) war das Disilen im Gegenwart von anderen Reagenzen sehr reaktiv.

Es wurde später versucht, kompliziertere Systeme zu entwickeln, wie zum Beispiel konjugierte oder kumulierte Silene. Das erste stabile 1-Silaallen[35] wurde 1993 synthetisiert und erst 1997, bzw. 2000 wurden die ersten Silaaromaten-Systeme von Okazaki und Tokitoh[36,37] publiziert (*s. Schema 2.1.12*).



Schema 2.1.12 Silene

Die Chemie der „stabilen“ Disilene und des Silylens entwickelte sich parallel. Silylene wurden zuerst nur als Zwischenstufen von Skell und Goldstein[38] beobachtet und später von Michl und West[39] spektroskopisch in Argonmatrix charakterisiert. Die ersten stabilen Silylene waren N-heterocyklische Silylene (*s. Schema 2.1.13*), die Siliconanaloga des N-heterocyklische Carbene von Arduengo. Dem widersprechend gibt es Reviews[33] die das Decamethylsilicocen[40] von Jutzi als erstes Silylen betrachten. Das Decamethylsilicocen ist ein interessanter Fall für Silicium, dabei liegt das Siliciumatom zehnfachkoordiniert vor, weist aber eine Oxidationszahl von +2 auf. Das Silicocen hat eine ähnliche Reaktivität wie ein nukleophiles Silylen; dieses Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass die Koordination sich leicht von η^5-Cp* nach η^1-Cp* umwandelt. Es wurde von Jutzi veröffentlicht, dass das Silicocen mit $GaCl_3$ bzw. mit $GaBr_3$ reagiert[41], indem die η^5-Cp* Gruppen sich während der Reaktion zu η^1-Cp* umgeordnet haben. Vor dem Jutzi-Silicocen ist von Karsch et al. in 1990 eine Veröffentlichung erschienen[42], in der die erste in Substanz isolierte molekulare Si^{II} Verbindung $Si[(PMe)_2C(SiMe_3)]_2$ (*s. Schema 2.1.13* Verbindung (a)) beschrieben wurde. Ihre Struktur ist „distorted“ pseudo-trigonal bipyramidal, mit Siliciumatom als Spirozentrum.

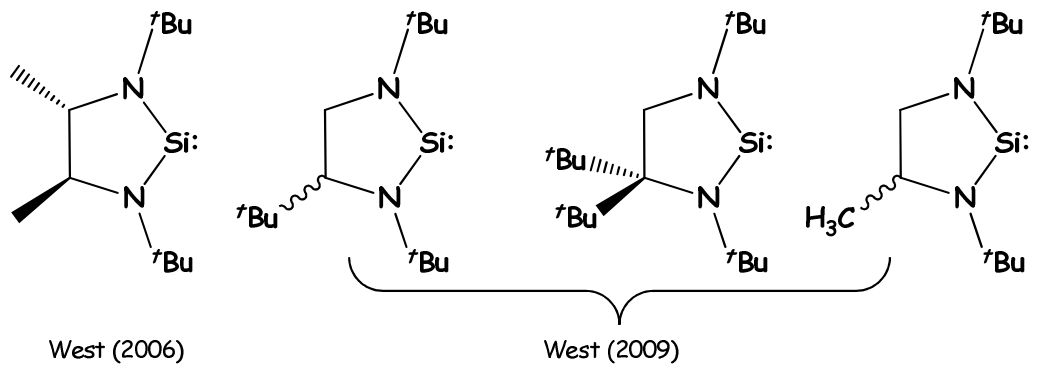


Schema 2.1.13 Literaturbekannte Silylene

Das erste stabile N-heterocyklische Silylen haben M. Denk und R. West 1994 entdeckt (*s. Schema 2.1.13* Verbindung (c)[43]), und kurz danach wurde von dem gleichen Arbeitskreis ein weiteres Silylen veröffentlicht (Verbindung (d)[44]). Allerdings, ist dieses kinetisch nicht so stabil und tetramerisert zu einem Disilen (*s. Schema 2.1.2*)[7]. Seit dem wurde auch eine Reihe von stabilen N-heterocyklischen Silylenen mit kondensierten Cyklen z. Bsp. von Gehrus, Lappert und Heinicke[45,46] hergestellt. Die Stabilisierung des von Kira et al.[47] hergestellten ersten Silylens erfolgte nur anhand der sterischen Ansprüche der Substituenten, ohne Einfluss von Stickstoffatomen. Kiras Silylen (g) lagerte sich um zu einem Silaethen, unter der Bildung einer endozyklischen Si=C Doppelbindung. Alle Diaminosilylene, die in *Schema 2.1.13* dargestellt sind, weisen eine sehr gute thermische Stabilität auf (Ausnahmen (d) und (g)). Trotz deren Aromatizität, zeigen Verbindungen (c), (e) und (f) eine hohe Reaktivität, die in einigen Reviews[13,33,48] zusammengefasst worden

ist. Silylen (g) war der Ausgangsmaterial für die Darstellung einer neue interessante Verbindungsklasse (Silaketenimine Si=C=N), die ebenfalls von Kira[49] 2006 publiziert wurde. Eine sehr interessantes Reaktionsverhalten weist Verbindung (h) auf, die von Driess 2007 publiziert worden ist. Diese stabile Silylen insertiert in eine P-P-Einfachbindung einer P_4 Molekül. Driess ist es gelungen sowohl das 1:1 als auch das 1:2 Edukt zu isolieren[50].

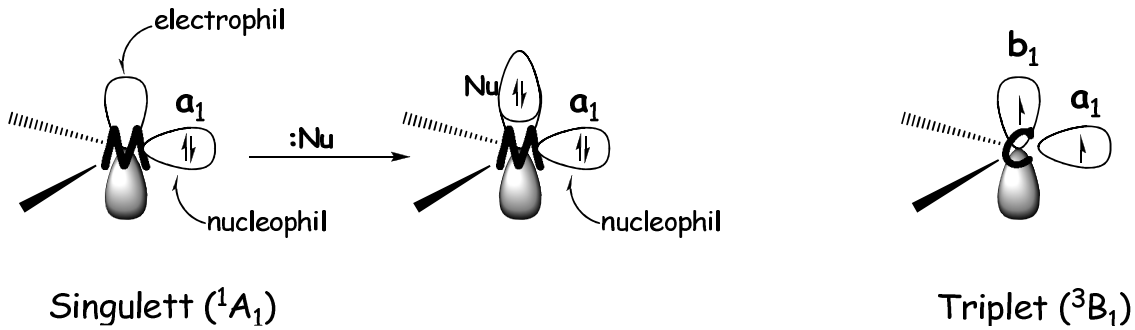
In den letzten Jahren fokussierte sich die Forschung über N-heterozyklische Silylene meistens auf die Herstellung stabilerer Silylene, die nicht zur Oligomerisierung neigen. In diesem Zusammenhang, publizierte der Arbeitskreis West[51,52] gesättigte, 4,5-alkylsubstituierte Silylene (*s. Schema 2.1.14*). Deren wichtigste Eigenschaft ist, dass sie nicht dimerisieren. Eine plausible Erklärung ist, dass die Methyl- oder *tert*-Butyl-Substituenten bei der Stabilisierung des monomeren Silylens helfen, da die Stickstoffatome dadurch bessere π-Elektronendonoren sind.



Schema 2.1.14 Neu-entdeckte Silylene die keine Tendenz zur Oligomerisierung aufweisen

Die allgemeine Darstellungsmethode für diese Silylene ist die Reduktion des entsprechenden Dichlorosilans mit Kaliumgraphit (KC_8) in einem aprotischen Lösungsmittel (DME oder THF). Deren Reaktivität ist auch untersucht worden; es stellte sich heraus, dass Silylene mit *tert*-Butanol und Chloroalkanen reagieren können. Es erfolgte eine Insertion in die O-H bzw. C-Cl Bindungen[52]. Mit Adamantylazid wurde eine Spirosilatetrazolin und mit Mesitylazid ein Azadisilacyclopropan erhalten.

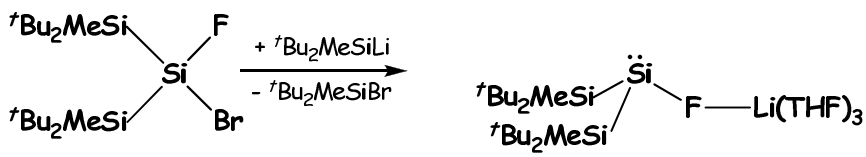
Im Gegensatz zu Carbenen, treten alle bisher untersuchten Silylene (Germylene auch) im Grundzustand als Singlett auf[53] (*s. Schema 2.1.15*). Dieser Unterschied in der Multiplizität der Grundzustände hat einen entscheidenden Effekt auf die Chemie der Silylene (bzw. Germylene)[31,54,55].



Schema 2.1.15 Schematische Darstellung des Singulett (M = Si, Ge) und Triplet Grundzustandes

Es gibt Beispiele der niederkoordinierten Siliciumverbindungen, die nicht als reine Silylene betrachtet werden können. Die nächsten drei Beispiele stellen ein stabiles „silylenoid“, ein dreifachkoordiniertes Chlorsilylen und eine Carben-stabilisierte Si(0) Verbindung dar. Diese drei Verbindungen weise alle noch ein freies Elektronenepaar an Siliciumatom . Daher werden sie hier zusammen präsentiert.

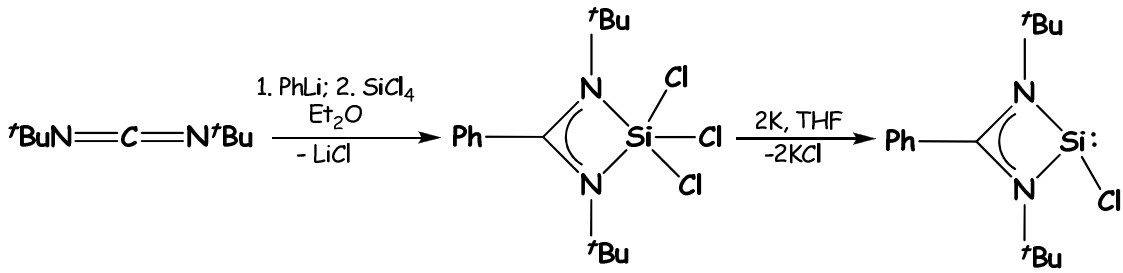
Die Umsetzung des Bromfluorsilans $R_3Si{=}SiMe^tBu_2$ mit der Silyllithiumverbindung $LiSiMe^tBu_2$ ergab Kristalle des in *Schema 2.1.16* dargestelltes Fluorsilylenoids[56]. Die Struktur dieses Verbindungs wurde sowohl kristallographisch, als auch durch theoretische Rechnungen bestätigt. Das Siliciumatom mit dem freie Elektronenpaar hatte eine trigonal-pyramidale Geometrie. Es wurde aus Rechnungen geschlossen, dass die Si-F-Bindung weniger kovalenten und mehr ionischen Charakter hat. Im Einklang mit dieser Theorie waren auch die mit der Silylenoid durchgeführte Experimente über die Thermolyse und Photolyse, die zu literaturbekannten Disilenen[57] führten.



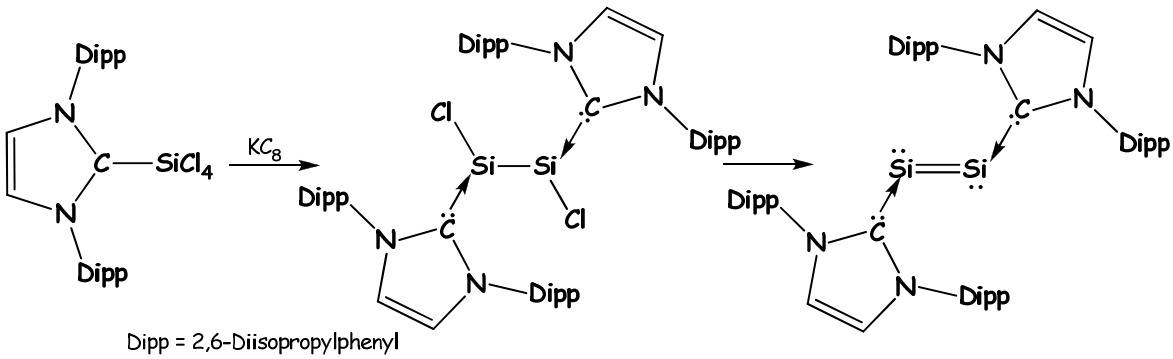
Schema 2.1.16 Ein Fluorosilenoid

Bei der Umsetzung des Carbodiimids $^tBuN{=}C{=}N^tBu$ mit Phenyllithium, gefolgt von der Reaktion mit $SiCl_4$ ergab ein Silan, dessen reduktive Chloreliminierung mit Kalium zu farblosen Kristallen von das in dem *Schema 2.1.17* dargestellten Silylenoid führte. Die Bindungssituation des Roeskys‘ Silylenoid[58] ist vergleichbar mit derjenigen des Karschs

Molekül[42] $Si[(PMe)_2C(SiMe_3)]_2$ (*s. Schema 2.1.13* Verbindung (a)), indem das Siliciumatom vierfachkoordiniert vorliegt.



Schema 2.1.17 Eine dreifachkoordinierte Siliciumverbindung: das stabile, monomere Chlorosilylen von Roesky[58]

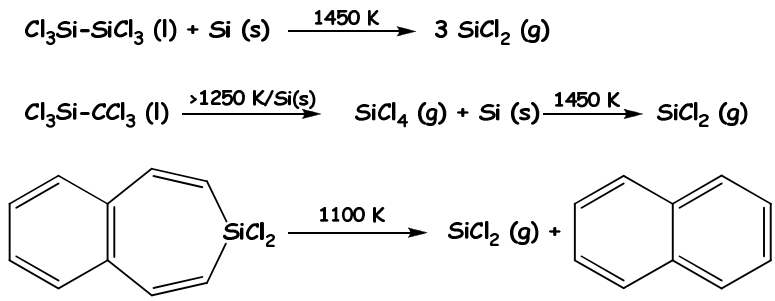


Schema 2.1.18 Die erste Carbenstabilisierte Si(0) Verbindung[59]

2.2 Silylenquellen

2.2.1 Dichlorsilylenquellen

Dihalogensilylene SiX_2 können sich als koordinativ ungesättigte Spezies in viele Bindungen zwischen Nichtmetallen einschieben, wie zum Beispiel C-H, C-Hal[60,61,62b,62c], B-Cl, P-Cl[63], und Si-H[64]. Die literaturbekannten Möglichkeiten[60,62,65,66] zu ihrer Herstellung sind die Hochtemperaturreaktionen (*s. Schema 2.2.1*) von Siliciumhalogeniden mit Silcium, Thermolyse[62,66] oder Photolyse[62a] geeigneter organischer Verbindungen.



Schema 2.2.1 Darstellung von $SiCl_2$ durch Hochtemperaturreaktionen

Dichlorsilylen $SiCl_2$ ist bei Normalbedingungen instabil und polymerisiert zu $(SiCl_2)_n$ oder zu höheren perchlorierten Polysilanen neben $SiCl_4$, welches in dem Reaktionsgemisch immer vorhanden ist. Trotz seiner kurzer Lebensdauer von wenigen Millisekunden in Gasphase, gibt es einige literaturbekannte Messungen vom $SiCl_2$-Molekül: Elektronenbeugung[66]-, photoelektron-spektroskopische[65]-Untersuchungen und UV Spektrum[67]. Eine Ab Initio Molekular Orbital Rechnung für ein $SiCl_2$-Molekül zeigt eine gute Übereinstimmung mit den bis jetzt verfügbaren experimentellen Daten[68]. Erstmalig hat D. R. Powell et al.[69] 1998 für das polymere *trans*-kettenartiges $SiCl_2$ die Kristallstruktur bestimmt.

Etwas mildere Darstellungsmethoden für das Dichlorosilylen sind Thermolyse und Photolyse geeigneter organischer Vorläufer, wie 1,1,-Dichlorsilacyclopent-3-en oder 3,3-Dichlor-3H-3-benzosileptin[65,70]. Im dem Fall von 1,1,-Dichlorsilacyclopent-3-en ist die Retro-Dien-Zersetzungsreaktion reversibel und das „in situ“ dargestellte $SiCl_2$-Molekül wird von einem Reaktionspartner abgefangen[62b].

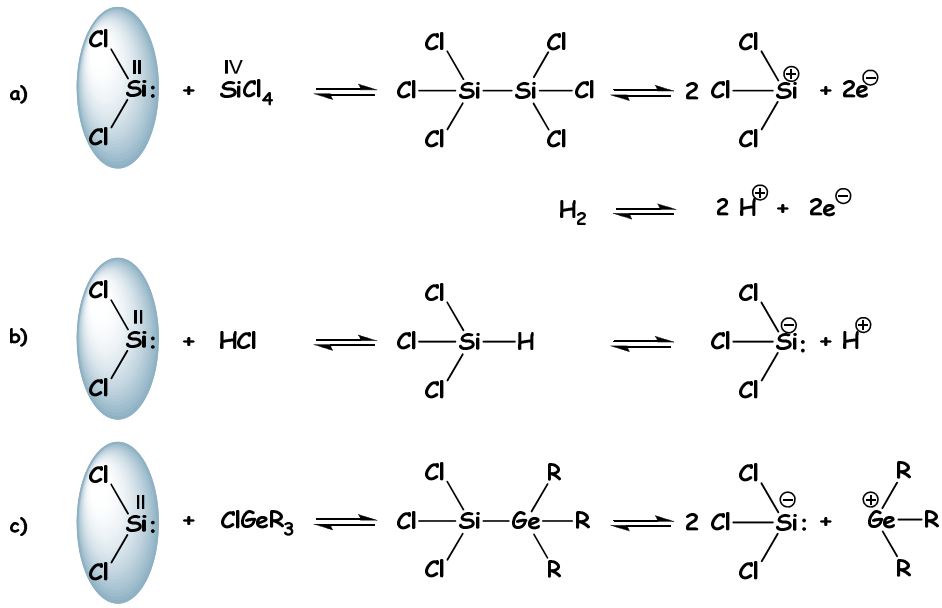
Die klassischen Darstellungsmethoden für $SiCl_2$, die bisher präsentiert wurden, haben eine begrentzte Verwendbarkeit in der synthetischen Chemie, denn viele Metallorganische Reaktionspartner können die drastischen Reaktionsbedingungen nicht überleben. Die kurze Lebensdauer des Dichlorsilylens und seine Tendenz zu polymerisieren würde die Reaktionszeit bis auf wenige Millisekunden verkürzen.

Da die hochreaktive Spezies $SiCl_2$, so schwer in monomerer Form zu erzeugen ist, wurden bestimmte Verbindungen oder Gemische von zwei, manchmal sogar drei Verbindungen[71] gewählt, die „*versteckte $SiCl_2$-Funktionen*“ aufweisen. Die bisher literaturbekannte Dichlorosilylenquellen können in drei Kategorien unterteilt werden (*s. Schema 2.2.2*):

a) Hexachlorodisilan Si_2Cl_6 hat ein interessantes chemisches Verhalten, da es entweder als $2e^-$ Reduktionsmittel oder als Dichlorosilylenqelle, die auch ein Reduktionsmittel ist, fungieren kann.

b) Trichlorsilan $HSiCl_3$ spaltet als Folge einer α – Eliminierung Chlorwasserstoff HCl ab.

c) Trichlorsilylgerman $R_3GeSiCl_3$ - es wird Chlorgerman abgespalten.



Schema 2.2.2 Verschiedene potentielle $SiCl_2$ Donoren

Charakteristisch für Disilane ist deren Eigenschaft einer reduktiven Silylierung mit gleichzeitig auftretender Dismutation (Disproportionierung).

2.2.2 Katalysierte Disproportionierung von Chlor(methyl)disilanen

Die sogenannte *Disilanfraktion* die beim MÜLLER-ROCHOW-Prozeß entsteht, ist ein Gemisch von Chlor(methyl)disilanen mit variierender Zusammmensetzung (*s. Diagramm 2.2.1*).

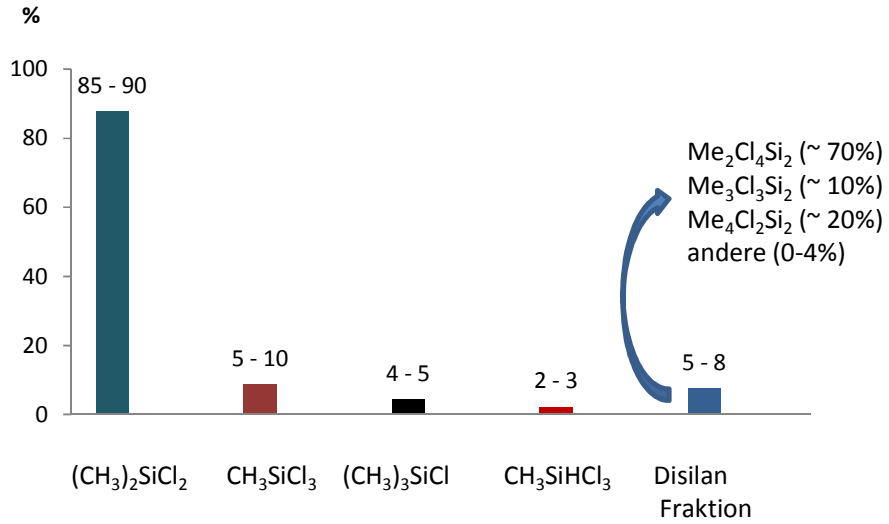


Diagramm 2.2.1 Produktverteilung bei der Müller-Rochow Synthese

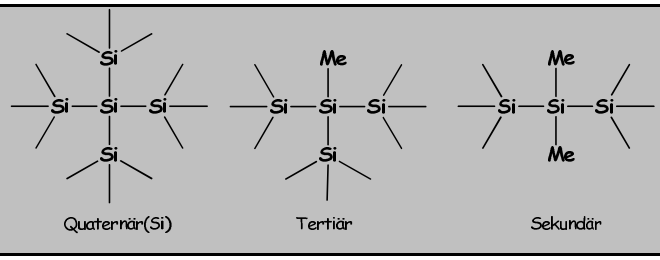
Die Reaktivität der chlorhaltigen Disilane ist bisher unzureichend untersucht worden. Deren Fähigkeit Lewis-Base-katalysiert in Oligo- und Monosilane zu disproportionieren, ist bekannt. Es wurden verschiedene Elektronenpaar-Donoren als Katalysatoren verwendet, wie z. B. Amine[72,73], quaternäre Ammonium-[74,75], oder Phosphoniumsalze[76,77], N-haltige Heterocyclen[78,79,80], alkoxylierte Phosphorylverbindungen[81], oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)[82]. Es besteht aber bei einer homogene Katalyse die Gefahr, dass der Katalysator nicht mehr abgetrennt werden kann. Seine Anwesenheit bei einer thermischen (z. B. Pyrolyse) oder mechanischen Nachbehandlung kann zu unerwünschten Folgereaktionen führen.

Richter et al. entwickelten[83] 1997 einen heterogen katalysierten Disproportionierungsweg indem HMPT auf Kieselgel fixiert wurde. Damit ist es gelungen das Gemisch vom Katalysator getrennt zu halten und die Polysilane destillativ abzutrennen. Durch diese neue Methode konnten $MeCl_2Si$-$SiCl_2Me$, Me_2ClSi-$SiCl_2Me$ und Me_3Si-$SiCl_3$ disproportioniert werden, aber nicht die Methyl-reicheren Disilane, wie z. B. Me_2ClSi-$SiClMe_2$. Dessen Disproportionierung wurde ein Jahr früher von Herzog[78] et al. berichtet, allerdings mit N-Methylimidazol als Katalysator und bei höheren Temperaturen. In diesem Fall sind die Produkte nicht mehr verzweigt. Darüber hinaus haben Richter et al. bemerkt, dass die Anzahl der Cl - Atome in Chlormethyldisilanen eine entscheidende Rolle für den Grad der Verzweigung spielt. Damit wurde auch die Entstehung von nicht verzweigten Oligisilanen (von $–SiClMe_2$ Gruppen, *s. Tabelle 2.2.1*) erklärt. Die Anzahl an elektronenziehenden

Substituenten erhöht die Akzeptorstärke des jeweiligen Siliciumatoms laut Kummer et al.[84,85]. Der Einfluss der Substituenten auf die Akzeptorstärke des Siliciumatoms sei hier dargestellt:

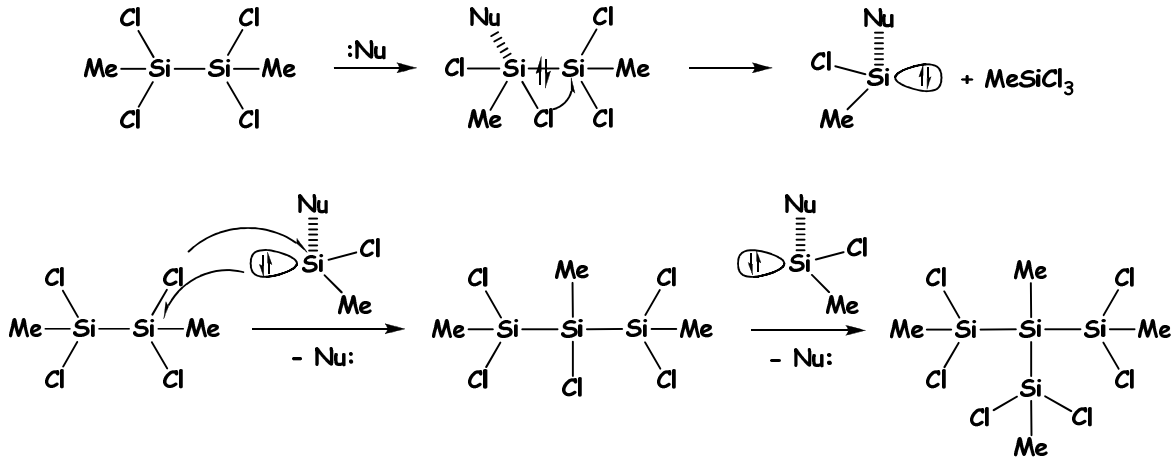
$$Me << H < Cl \sim SiMe3 < SiClMe_2 < SiCl_2Me \sim Cl < SiCl_3.$$

Tabelle 2.2.1. Strukturelle Si Ketten von Polysilane gewonnen durch Disproportionierung von Chlorodisilane

Silylgruppe des Disilans	**-$SiCl_3$**	**-$SiCl_2Me$**	**-$SiClMe_2$**
Produkte			

Beide Autoren (Richter und Herzog) haben für die basenkatalysierte Disproportionierung eine Chlormethylsilylen-Insertion postuliert *(s. Schema 2.1.3*), allerdings blieben weitere Versuche eine Silylen Einheit an ein Olefin zu addieren erfolglos.

Bei der Disproportionierung von $MeCl_2Si\text{-}SiCl_2Me$ mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE) haben Knopf et al. 2002 über ein Trisilylanion[80,86] mit pentakoordiniertem mittleren Siliciumatom und TDAE Radikalkation $Me_2SiCl_7^{-}\cdot[TDAE]^{+}$ berichtet (*s. Schema 2.2.3*). Da $MeCl_2Si\text{-}SiCl_2Me$ sehr schwer in reiner Form zu synthetisieren war, wurde mit einen Gemisch von $MeCl_2Si\text{-}SiCl_2Me$ und $Cl_3Si\text{-}SiCl_2Me$ (9 : 1) gearbeitet. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Elektronenpaar Donoren gehört TDAE einer anderen Klasse von Katalysatoren an, denn es ruft eine Elektronentransfer-Disproportionierung hervor. Diese Eigenschaft von TDAE wurde von Bürger und Moritz[87] ans Licht gebracht bei der Polyhalomethan-Konvertierung von Halomethanid-Anionen.



Schema 2.2.3 Vorgeschlagener Mechanismus[86] für die basenkatalisierte Disproportionierung von $MeCl_2SiSiCl_2Me$

Im ersten Schritt wird sich eine starke Wechselwirkung zwischen dem Disilan und dem Nukelophil bilden. Die theoretischen Berechnungen, die Hildebrandt und Engels[88] für die basenkatalysierte Disproportionierung von $MeCl_2SiSiCl_2Me$ durchgeführt haben, unterstützen jedoch nicht die Entstehung eines Disilan-Donor-Komplexes. Daraus wurde geschlossen, dass sowohl die Aktivierungsbarriere für die Disproportionierung, als auch die Geometrie und Energie des Übergangszustands sehr stark von der Lewis-Base abhängig sind.

2.2.3 Katalysierte Disproportionierung von Hexachlorodisilan

Bei der basenkatalysierten Disproportionierung von Hexachlorodisilan mit Nukleophilen wird $SiCl_4$ unter Bildung von höher verzweigten Polychlorsilanen abgespalten. Zum ersten Mal wurde dies 1953 von Wilkins (*s. Schema 2.2.4*) beobachtet[89].

$$n\ Si_2Cl_6 \xrightarrow{NEt_3} (SiCl_2)_n + n\ SiCl_4$$

Schema 2.2.4 Disproportionierung von Si_2Cl_6 mit Aminen

Er hat festgestellt, dass bei der Umsetzung von Si_2Cl_6 mit NEt_3 eine Mischung aus Polychlorsilanen mit einer statistischen Zusammensetzung von $SiCl_{2,05-2,1}$ entstanden ist.

Genauere Untersuchungen wurden 1960 von Kaczmarzyk und Urry veöffentlicht[90]. Es hat sich herausgestellt, dass das polymere Chlorsilan ein Tetradecachlorhexasilan ist, welches

bei höheren Temperaturen weiter zu $(SiCl_{1,8})_n$ und $SiCl_4$ disproportioniert. Zehn Jahre später stellte Urry[91] erneut Ergebnisse über die Amin-induzierte Disproportionierung von Hexachlorodisilan vor. Hierbei wird das gebildete Tetrachlorsilan sofort aus der Reaktionsmischung entfernt. Aus Hexachlorodisilan, das als Lösungsmittel fungiert, fällt $Si(SiCl_3)_4$ kristallin aus.

$$4\ Si_2Cl_6 \xrightarrow{NEt_3} Si(SiCl_3)_4 + 3\ SiCl_4\uparrow$$

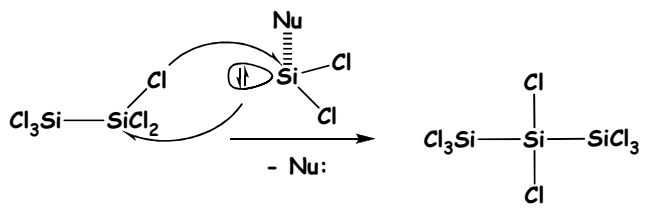
Schema 2.2.5 Disproportionierung von Si_2Cl_6 nach Urry – $SiCl_4$ wird entfernt

Als das Experiment in einem geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt wurde, wurden Kristalle eines $SiCl_4$ – Adduktes an Tetradecachlorneohexasilan erhalten (*s. Schema 2.2.6*) Dieses kann damit erklärt werden, dass zu Beginn der Reaktion Hexachlordisilan das Lösungsmittel ist. Am Ende der Reaktion, wenn das gesamte Hexachlordisilan abreagiert ist, fungiert Tetrachlorsilan als Lösungsmittel, sodass $Si_6Cl_{14}{\cdot}SiCl_4$ das einzige Reaktionsprodukt ist.

$$5\ Si_2Cl_6 \xrightarrow{NEt_3} Si_6Cl_{14}{\cdot}SiCl_4\downarrow + 3\ SiCl_4$$

Schema 2.2.6 Disproportionierung von Si_2Cl_6 nach Urry – $SiCl_4$ bleibt in Lösung

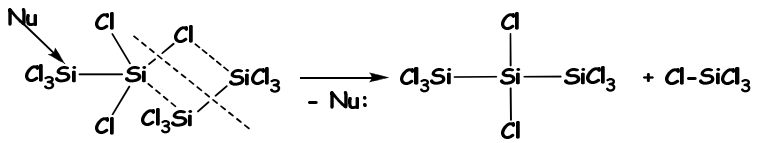
Wenn das $SiCl_4$ im Vakuum entfernt wird, es bleibt in der Reaktionslösung nur ein Polychlorsilan, dessen Zusammmensetzung jenen von früheren Arbeiten von Urry und Kaczmarzyk[90] entspricht. Urry et al.[91] schlägt für die Disproportionierung des Si_2Cl_6 sowohl einen Silylen-basierte Mechanismus (*s. Schema 2.2.7*), als auch einen 4-Zentren Mechanismus (*s. Schema 2.2.8*) vor.



Schema 2.2.7 Disproportionierung von Si_2Cl_6 nach Urry – „Silylen"-Mechanismus

Es wird postuliert, dass bei dem ersten Schritt des Silylen-Mechanismus eine α – Eliminierung des $SiCl_4$ stattfinden soll um ein Edukt Dichlorsilylen-Nukleophil zu erzeugen. Dieses Silylen insertiert anschließend in eine Si-Cl Bindung des Hexachlordisilans, wodurch das Octachlortrisilan entsteht. Es sind zwei weitere Schritte mit gleichem Mechanismus nötig um $Si(SiCl_3)_4$ zu bekommen, wobei das Dichlorsilylen-Nukleophiladdukt, immer an das innere Siliciumatom koordiniert.

Im ersten Schritt beim 4-Zentren-Mechanismus koordiniert das Nukleophil an ein Siliciumatom des Si_2Cl_6 und die Reaktion findet an dem nicht koordinierten Siliciumatom statt. Im zweiten Schritt koordiniert ein weiteres nukleophiles Molekül am Ende des $SiCl_3$-$SiCl_2$-$SiCl_3$-Moleküls und reagiert unter Abspaltung von $SiCl_4$ mit einem weiteren Si_2Cl_6-Molekül. Im letzten Schritt entsteht $Si(SiCl_3)_4$ unter Abspaltung von $SiCl_4$.



Schema 2.2.8 Disproportionierung von Si_2Cl_6 nach Urry – „4-Zentren“ Mechanismus

Beide Mechanismen sind plausibel, aber keiner wurde bisher eindeutig nachgewiesen. Darüber hinaus postuliert Urry, dass auch $Me_3SiSiCl_3$ und $Me_3SnSiCl_3$ basenkatalysiert zu $Me_3Si(SiCl_3)_3$ und $Me_3Sn(SiCl_3)_3$ disproportionieren sollte. Dies hat er experimentell jedoch nicht nachgewiesen.

Es ist auch bekannt, dass andere höhere Chlorsilane in Gegenwart von Nukleophilen disproportionieren können. Die Disproportionierungsreaktion von Si_3Cl_8 mit Trimethylamin ist von Kaczmarzyk et al[92-94] untersucht worden (*s. Schema 2.2.9*).

$$3\ Si_3Cl_8 \xrightarrow{NMe_3} Si(SiCl_3)_4 + 2\ Si_2Cl_6$$

Schema 2.2.9 Disproportionierung von Si_3Cl_8 nach Kaczmarzyk

Das Octachlortrisilan neigt deutlich schneller als Hexachlordisilan in Gegenwart von katalytischen Mengen von Trimethylamin zur Disproportionierung. Als Produkte dieses Prozesses wurden Hexachlordisilan und Dodecachlorneopentasilan nachgewiesen.

2.3. Anmerkungen zur Heterokern-NMR-Spektroskopie[95]

Der Begriff NMR-Spektroskopie leitet sich vom englischen Ausdruck *N*uclear *M*agnetic *R*esonance = kernmagnetische Resonanz her und ist eines der wichtigsten spektroskopischen Verfahren zur Strukturaufklärung organischer und anorganischer Verbindungen. Es wurde 1946 von den Nobelpreisträgern F. Bloch und E. M. Purcell entwickelt. Ohne den Einsatz der Heterokern-NMR-Spektroskopie wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen, da besonders die sehr empfindlichen Verbindungen oder die kurzlebigen Zwischenstufen von Reaktionen oftmals nur durch NMR-Spektroskopie nachzuweisen waren. Darüber hinaus war die NMR-Spektroskopie eine unverzichtbare Methode bei den Untersuchungen zur Silylen/Silyl-Transferreaktionen. In diesen Kapitel werden kurz die Grundlagen und die Parameter dieser Methode vorgestellt. Besonders wichtig für die vorliegende Arbeit waren ^{29}Si-, ^{77}Se- und ^{31}P-Heterokerne. Weiterhin wurden neben den Routinemessungen der ^{1}H- und ^{13}C- Kerne spezielle NMR-Techniken, wie H,C-HSQC und H,C-HMBC angewendet, die hier neben den Grundlagen kurz dargestellt werden sollen.

2.3.1 Theoretische Grundlagen

Jeder Atomkern hat eine Eigenrotation, den sogenannten Kernspin. Entsprechend den Elektronen besitzen auch die Nukleonen (Protonen und Neutronen) einen Spin. Dabei ist der Gesamtspin des Kerns die Resultierende des Spins aller Nukleonen und dieser wird Null wenn der Kern eine gerade Anzahl Nukleonen aufweist. Atome, deren Kerne eine ungerade Anzahl von Nukleonen aufweisen (z.B. 1H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P, ^{77}Se), besitzen einen Spin und zeigen deshalb ein durch den Kernspin hervorgerufenes magnetisches Moment (μ) (*Gleichung 2.3.1*). Die vektoriellen Größen P (Kerndrehimpuls) und μ sind direkt proportional, und die Proportionalitätskonstante (γ) ist für jedes Isotop der unterschiedlichen Elemente eine charakteristische Konstante, gennant gyromagnetisches Verhältnis.

$$\mu = \gamma P \quad , \text{wo } P = \hbar \sqrt{I(I+1)} \tag{2.3.1}$$

$\hbar = h/2\pi$, wo h = Plancksche Konstante

Die Voraussetzung für die NMR-Aktivität eines Kerns ist, dass die Kerspinquantenzahl I ungleich null ist. Anders gesagt hat die Kerspinquantenzahl I für *gu*-Kerne (gerade Protonen- und ungerade Neutronenzahl) unf für *ug*-Kerne halbzahlige Werte, während die *uu*-Kerne ein ganzzahliges I haben: für *gg*-Kerne ist I = 0 und es existiert kein magnetisches Moment.Alle in dieser Arbeit eingesetzten Kerne weisen einen Kernspin von ½ auf (*Tabelle 2.3.1*).

Tabelle 2.3.1 Charakteristischen Größen ausgewählter NMR-aktiver Kerne

Isotop	**Spin**	**Natürliche Häufigkeit [%]**	**gyromagnetisches Verhältnis γ [10^7 rad $T^{-1}s^{-1}$]**	**NMR Frequenz [MHz] B_0 = 4.6999T**
^{1}H	½	99.98	26.75	200.1
^{13}C	½	1.07	6.72	50.3
^{19}F	½	**100**	25.18	188.1
^{29}Si	½	4.68	-5.31	39.8
^{31}P	½	**100**	10.83	81.0
^{77}Se	½	7.58	5.12	38.2

Dieses magnetische Moment (μ) wird nun in Anwesenheit eines starken magnetischen Feldes entweder parallel oder antiparallel zum Feld ausgerichtet. Durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes wird die Entartung durch Wechselwirkung von Magnetfeld mit dem magnetischen Kernmoment aufgehoben. Diese beiden Zustände entsprechen unterschiedlichen Energien: antiparallel hat eine höhere Energie als parallel. Kerne im unteren Energieniveau können nun durch Absorption elektromagnetischer Strahlung einer geeigneten Frequenz in den energetisch höheren Zustand übergehen (*Abbildung 2.3.1*).

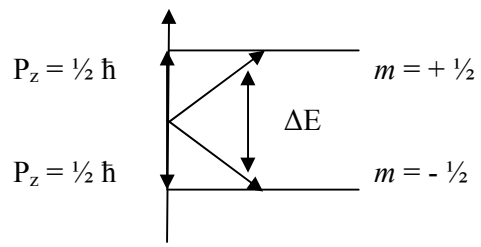


Abbildung 2.3.1 Die Anordnung von Kernspins mit I = ½ in einem Magnetfeld $\mathbf{B_0}$

Die erhaltene Energieaufspaltung ΔE ist der Feldstärke B_0 proportional. Diese Absorption kann gemessen werden (*Gleichung 3.1.2*) - Rezonanzbedingung.

$$\Delta E = h\,\nu_0 = 2\,\mu_z\,B_0 = \gamma\,\hbar\,B_0$$
$$B_0 = \text{magnetische Feldinduktion (Tesla)} \qquad (2.3.2)$$

Ein NMR-Spektrometer besteht grundsätzlich aus einem Probenhalter, dem Magneten (N – Nordpol, S – Südpol), einem oder mehreren Radiofrequenzsendern und dem Empfänger der Radiofrequenzen (*Abbildung 2.3.2*).

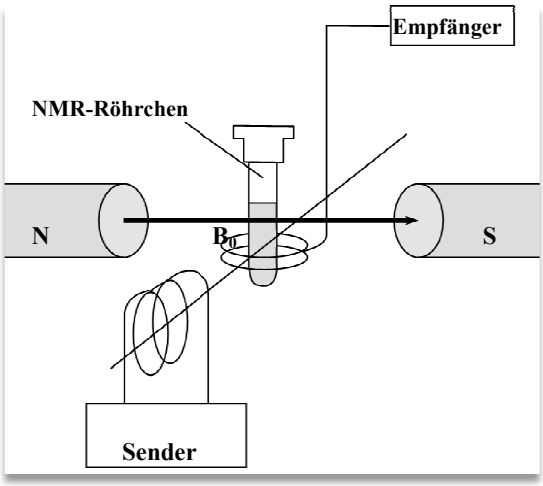


Abbildung 2.3.2 Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers (the pulsed NMR Spectrometer) bestehend aus Kryomagneten gekühlt mit flüßigen Helium, NMR Probenkopf, ein Sender und ein Empfänger, die von ein Computer korreliert sind.

Der Empfänger sammelt die Pulsen und schickt die an einem Computer, die eine mathematische Operation (Fourier Tansformation FT) damit durchführt. Sowohl Absorbtionsignale als auch Dispersionsignale können im Spektrum beobachtet werden. Weitere mathematische Operationen (Phase correction) sind nötig um einen klaren Spektrum mit absolute Werten zu bekommen. Nach diesem Prinzip, gleichartige Kerne, die sich in verschiedenen chemischen Umgebungen befinden , bei unterschiedlichen Frequenzen absorbieren (sogenannte chemische Verschiebung). Dadurch ergibt jedes chemisch in spezifischer Weise gebundene Atom ein eigenes Signal. Die einzelnen NMR aktiven Kernen im Molekül beeinflussen sich noch durch die Spin-Spin-Kopplung, sodaß die einzelnen Peaks im Spektrum zu Multipletts aufspalten. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur machen.

2.3.2 Chemische Verschiebung

In Molekülen liegen keine isolierten Atomkerne vor, sondern Atome die durch kernnahe Elektronen abgeschirmt sind und auch von andere Atomen umgeben sind. Demzufolge weist das äußere angelegte Magnetfeld B_0 am Kernort eine verminderte Feldstärke B_{eff} auf (*Gleichung 2.3.3*). Je größer die Abschirmungskonstante σ ist, desto kleiner wird die effective Magnetfeldstärke am Kern sein.

$$B_{eff} = B_0 \, (1-\sigma) \tag{2.3.3}$$

B_{eff} = die effektive Magnetfeldstärke

σ = die Abschirmungskonstante

σB_0 = Gegenfeld (das induzierte Magnetfeld).

Die Abschirmungskonstante σ ist eine dimensionslose Größe, die sowohl durch die Elektronendichteverteilung um den Kern als auch durch die Art der chemischen Bindungen von Atomen im Molekül beeinflußt wird. Gleichung 2.3.4 beschreibt den Zusammmenhang zwischen der Abschirmung (bei B_0 = konst.) und die Rezonanzfrequenz ν.

$$\nu = (\gamma / 2\pi) \cdot B_0 \, (1-\sigma) = (\gamma / 2\pi) \cdot B_{eff} \tag{2.3.4}$$

σ = die Abschirmungskonstante

Die Abschirmungskonstante σ hat mehrere Teilbeträge. Der diamagnetische Anteil (σ^{dia}) berücksichtigt den Entschirmungsbeitrag, der durch Elektronen mit sphärischer Symmetrie verursacht wird. Der paramagnetische Anteil (σ^{para}) berücksichtigt den magnetische Abschirmung, der durch Elektronen mit Bahnmomenten verursacht wird, und damit bei schweren Kernen dominiert. Bei ^{1}H-Kernen beinhaltet dagegen σ_{dia} den größten Anteil, da keine Elektronen mit Bahnmomenten vorhanden sind. Paramagnetischer und diamagnetischer Beitrag haben entgegengesetzte Vorzeichen. Durch σ' werden andere Einflüsse, wie z. B. Lösungsmittel-, Nachbargruppen- oder Konzentrationseffekte, berücksichtigt.

Die chemische Verschiebung δ eines Kernes wird in ppm angegeben und wird auch als adimensionale Größe bezogen auf die Lage der NMR-Resonanz ν_0 einer Standardsubstanz berechnet (*Gleichung 2.3.5*).

$$\delta_{eff} = (\nu_{subst.} - \nu_0) \cdot 10^6 / \nu_0 \tag{2.3.5}$$

$\nu_{subst.}$ = die Rezonanzfrequenz des Kerns der gemessen wird

ν_0= die Rezonanzfrequenz des Standards

Die Signale der deuterierten Lösungsmittel dienen als interne Standards, die auf Tetramethylsilan (TMS) für ^{1}H- und ^{13}C- NMR-Spektren umgerechnet sind. Teilweise dient Tetramethylsilan (TMS) auch als realer interner Standard in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren. Für ^{29}Si-, ^{31}P- und ^{77}Se-NMR-Spektren wird meistens ein externer Standard verwendet (^{29}Si: (TMS); ^{31}P: 85%ige H_3PO_4; ^{77}Se: $(CH_3)_2Se$).

2.3.3 Spin-spin Kopplung, 2D Experimente

Spin-Spin Kopplungen zeigen die Wechselwirkungen zwischen magnetisch und chemisch nicht äquivalenten NMR aktiven Kernen. Aus Linienaufspaltungen können reichhaltige Informationen über die chemische Umgebung des betrachtetes Kerns. Die Spin-Spin Kopplungskonstante $^{n}J_{A,X}$ ist, im Gegensatz zur chemischen Verschiebung, vom äußeren Magnetfeld B_0, Lösungsmittel- und Konzentration unabhängig und wird in Hz angegeben.

n=1 (Kopplungen zwischen direkt gebundenen Atomen);
n=2 (geminale Kopplungen);
n=3 (vicinalen Kopplungen);
n>3 (Fernkopplungen).

Die Kopplungskonstante ist umso größer, je näher die zwei Kernen zueinander sind. Wenn 2 oder mehrere magnetisch und chemisch identische Kerne mit einen anderen koppeln, dann wird der Signal nach Pascalsche Dreieck Regel aufgespaltet. Laut Multiplizitätsregel, kann man die Zahl der Signale eines Multipletts ausrechnen (*Gleichung 2.3.6*).

$$M = 2nI + 1;\ I = ½;\ M = n+1 \qquad (2.3.6)$$

M = die Multiplizität.

Die Vorzeichen des Kopplungskonstante J können nicht direkt aus den üblichen NMR Experimente bestimmt werden. Eine korrekte bestimmung der Vorzeichen erfordert etwas kompliziertere NMR Experimente und auch theoretische Berechnungen.

Im gegensatz zu 1D NMR-Spektren, wobei die Abszisse der Frequenzachse und die Ordinate der Intensität entspricht, in 2D NMR-Spektren werden auf beide Axen die Frequenzen (F1, F2) aufgetragen. Die Intensität wird durch der Oberfläche des Signals dargestellt in *Verschiebungskorrelierten* 2D-NMR Spektren.

[^{1}H,^{13}C]-HSQC

Durch HSQC-Experimete werden 2D-NMR-Spektren erhalten, bei denen auf einer Achse die ^{13}C-Verschiebungen und auf der andere Achse die ^{1}H-Verschiebungen korreliert sind. Kreuzpeaks werden zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen erhalten, wenn diese direkt aneinander gebunden sind. Quartäre Kohlenstoffatome erzeugen keine Korrelation.

[^{1}H,^{13}C]-HMBC

Durch HMBC-Experimete werden 2D-NMR-Spektren erhalten, bei denen auf einer Achse (F1) die ^{13}C-Verschiebungen und auf der andere Achse (F2) die ^{1}H-Verschiebungen korreliert sind. Es werden *long range Kopplungen* zwischen Protonen und Kohlenstoffatomen erhalten, wobei die Intensitäten der Kreuzpeaks von der Größe der Kopplungskonstanten abhängig ist. Beobachtbar sind im Allgemeinen ^{2}J- und ^{3}J-C,H-Kopplungen, wobei deren Größen vom Spinsystem abhängig sind.

2.3.4 Heterokerne ^{13}C, ^{29}Si und ^{31}P in NMR Spektroskopie

Wie in der *Tabelle 2.3.1* schon dargestellt, sind die wichtigsten Kerneigenschaften für NMR Spektroskopie Spinquantenzahl, Natürliches Vorkommen, Gyromagnetisches Verhältnis und die Relative Empfindlichkeit. Die beste Relative Empfindlichkeit besitzt ^{1}H (1.0000), und alle anderen werden bezüglich zu den ^{1}H Kern entsprechend gerechnet. Für ^{31}P sind die NMR Spektroskopie Voraussetzungen auch sehr gut erfüllt. Mit einem natürlichem Häufigkeit von 100%, einem hohen pozitiven gyromagnetisches Verhältnis, besitzt den ^{31}P eine relative Empfindlichkeit von 0.066; damit zählt ^{31}P Kern als einen sehr empfindlichen Kern für den NMR Spektroskopie.

Die Verschiebungsbereich für ^{31}P-NMR beträgt fast 4000 ppm. Bei δ = -488 ppm wird der weißen Phosphor beobachtet, während bei δ = 3471 ppm die ^{31}P NMR Verschiebung für Phospholyl-(tetrahydratoboran)uran-Komplex liegt. In diese Arbeit die Verschiebungsbereich für ^{31}P-Verbindungen beträgt ungefähr 800 ppm (+580 ppm für Diphosphene und –200 ppm für Bicyclen). Phosphorverbindungen weisen eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber externe Faktoren (Konzentration-, Lösungsmittel- und Temperatureffekte) in ihren chemischen Verschiebung auf.

In den Fall des ^{29}Si Kerns, sind seine natürliche Häufigkeit und relative Empfindlichkeit deutlich größer als zum Beispiel die von ^{13}C Kern. Trotzdem sind die NMR Experimente weniger effizient wenn Si gemessen wird. Das liegt zum Teil daran, dass das *gyromagnetische Verhältnis* des ^{29}Si-NMR Kerns negativ ist und zum Teil daran, dass der ^{29}Si Kern eine sehr lange *Spin-Gitter Relaxationszeit* T_1 hat.

Ein negatives gyromagnetisches Verhältnis führt zu einem negativen *Nuclear Overhauser Effekt* (NOE). Die Signalintensität der Peak wird mit einem Faktor von 1.5 verringert. Dieses Phänomen kann durch die inverse gated decoupling Aufnahme der Spektren oder durch gekoppelt aufgenommene Spektren verringert werden. Noch eine Lösung ist das Zugeben einer paramagnetischen Substanz $Cr(acac)_3$ in die Probe; dadurch kann sich auch die Relaxationszeit verkürzen und somit kann ein besseres Signal zu Rausch Verhältnis erreicht werden.

In dem Fall von ^{29}Si-NMR ist ein unvermeidbares Hindernis die breite Absorbtion des Glas-NMR Rohres bei -80 ppm bis -130 ppm. Um die Resonanzsignale in diesem Bereich überhaupt von der Grundlinie unterscheiden zu können muss man die Messzeiten verlängern und somit die Anzahl der Pulse vergrößern.

Die Verschiebungsbereich für ^{29}Si-NMR beträgt ungefähr 550 ppm. Bei δ = -346 ppm absorbiert der Tetraiodsilan, während bei δ = 64 ppm die ^{29}Si NMR Verschiebung für $(Me_3Si)_2Hg$ liegt. In diese Arbeit beträgt der Verschiebungsbereich für ^{29}Si-Verbindungen ca 120 ppm (+20 ppm für $SiCl_4$ und ungefähr –100 ppm für pentakoordinierte Siliciumkerne). Die chemische Verschiebung der Siliciumverbindungen weist eine sehr geringe Empfindlichkeit gegenüber externen Faktoren (Konzentration-, Lösungsmittel- und Temperatureffekte) auf.

Während die chemische Verschiebung Informationen über den Koordinationszahl und über die Valenz liefert, gibt es eine andere Größe, die Kopplungskonstante $^{n}\boldsymbol{J}_{P,Si}$, die Informationen über die Nachbarschaft der Atomen, die Bindungsverhältnisse in P, Si-haltigen Molekülen liefert. Diese Konstante hängt nicht von der Resonanzfrequenz (MHz) des NMR Geräts ab. Diese Konstante sollte für die gleichen Atomen P und Si gleich sein sowohl in P-NMR als auch in der Si-NMR Spektrum. In den ^{29}Si-NMR Spektren werden die Rezonanzlinien durch die Kopplung zum Phosphor aufgespalten. In den ^{31}P-NMR Spektren wird die Abstand zwischen den Siliciumsatelliten gemessen.

Das ^{13}C-NMR hat ein analoges Verhalten mit dem ^{29}Si-NMR, die einzige Unterscheid besteht darin, dass die Summe des Intensitäts des ^{13}C-Satelliten beträgt cca 1.1% des gesamten Phosphor-Signales, während in dem Fall von ^{29}Si-NMR, die Summe des Intensitäts des ^{29}Si-Satelliten ca 4.7% des gesamten Phosphor-Signals beträgt. Dies rührt von den geringen natürlichen Häufigkeit 1.1% für das ^{13}C Isotop und 4.7% für ^{29}Si Isotop und von den 100% Haufigkeit des ^{31}P-Isotops her.

Es gibt noch eine Besonderheit in NMR Spektren und zwar wenn die NMR aktiven Kerne chemisch identisch sind, aber magnetisch nicht äquivalent. Die ^{13}C, ^{29}Si und ^{31}P Spektren stellen in diesem Fall zwei dicht benachbarte chemische Verschiebungen dar, beide mit genau die gleichen Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten. In der *Abbildung 2.3.3* wurde ein Beispiel dargestellt für die einfachste Verbindung mit zwei chemisch identisch, aber magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome und zwei Siliciumatome im Molekül.

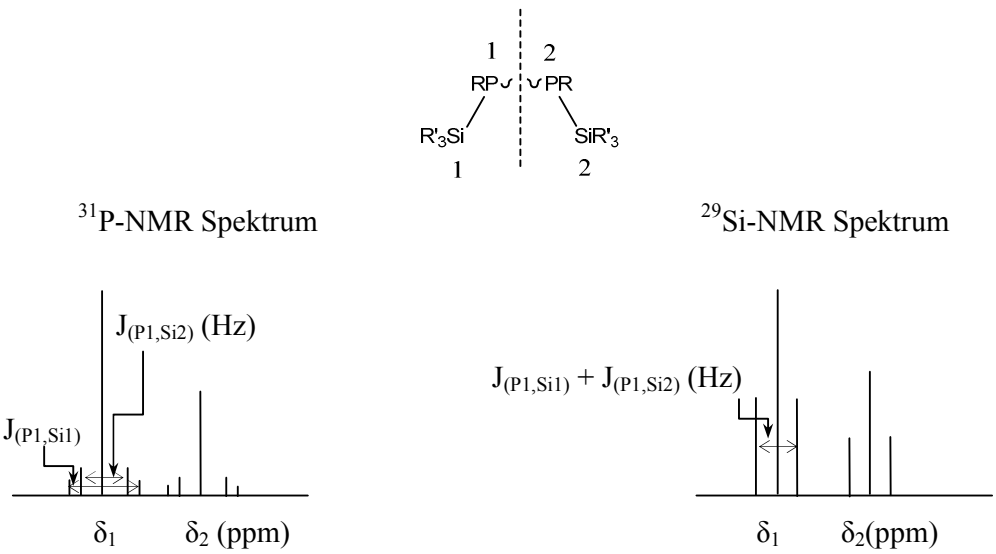


Abbildung 2.3.3 Schematische Darstellung des ^{1}H-entkoppelten ^{31}P- und ^{29}Si-NMR Spektren eines Verbindung mit zwei chemisch identisch, aber magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome und zwei Si Atome.

Die meisten Moleküle, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, weisen mehr als nur einer ^{31}P- und mehrere ^{29}Si-Kerne auf. Daher ist eine klare Aufspaltungsmuster der ^{13}C-und ^{29}Si-Signalen schwierig zu erreichen. Für mehr Sicherheit ist in manchen Fällen eine zweite Messung bei einer unterschiedlichen Frequenz nötig um die ^{29}Si-Signale gut aufzulösen.

Die Verschiebung verändert sich leicht, aber die Kopplungskonstante bleibt unverändert und damit macht es möglich eine eindeutige Zuordnung der Signale.

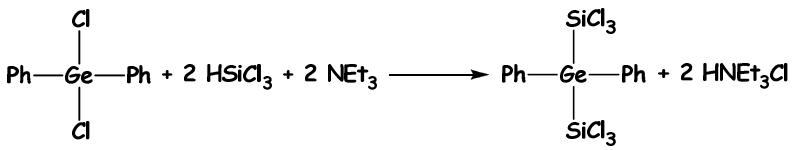
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Silylierung Reaktionen von Chlorgermanen

In ihrer Dissertation hat E. Seppälä die Darstellung der Trichlorsilylgermane mit dem Benkeser-Reagenz untersucht[96]. Sie konnte zeigen, dass in manchen Fällen, wenn die Reste am Germanium zu sterisch anspruchsvoll waren, die Reaktion nicht stattfand. In anderen Fällen war die Zielverbindungen sehr schwer aus der Reaktionsmischung zu isolieren. In dem ersten Teil dieses kleinen Kapitels wird über die Benkeser Silylierungsmethode diskutiert und in dem zweiten Teil soll über eine andere Herstellungsmethode der Trichlorsilylgermane diskutiert werden, indem Trichlortrimethyldisilan als Silylierungsmittel verwendet wurde. Das Ziel war nun eine optimierte Methode für die Herstellung von Trichlorsilylgermanderivaten zu finden.

3.1.1 Darstellung von Diphenylbis(trichlorsilyl)german (2b) und von Triphenyl-trichlorsilylgerman (3b) mit Benkeser Reagenz

Sowohl **2b** als auch **3b** wurden aus Chlorgermanderivaten **2a** bzw. **3a** mit einer 1:1 Mischung von Trichlorsilan und Triethylamin (Benkeser Reagenz) hergestellt.



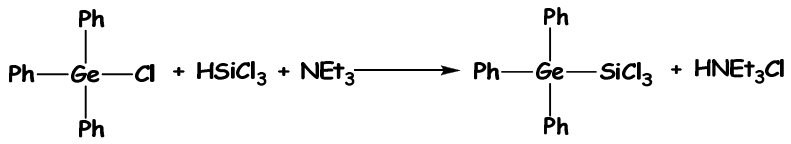
2a **2b**

Schema 3.1.1 Darstellung von Diphenylbis(trichlorsilyl)german **2b**

Im allgemeinen laufen die Reaktionen mit Benkeser Reagenz in Pentan besser, da dabei das Triethylammoniumchlorid während der Reaktion ausfällt. In beiden Fällen mit Phenylgermanderivaten als Ausgangsmaterialien wurde kein Pentan verwendet. Es sollte dadurch verhindert werden, dass das Triethylammoniumchlorid zusammen mit den ungelösten Edukten ausfällt. Es wurde entweder Benzol oder Toluol verwendet, worin sich die Edukte gelöst haben. Am Ende der Reaktion wurde das aromatische Lösungsmittel

abgezogen und Pentan zugegeben um Triethylammoniumchlorid auszufällen. Danach wurde filtriert und fraktioniert destilliert.

In dem Fall von Triphenyltrichlorsilylgerman **3b** wurde eine Trennung der entstandenen Produkte durch Gaschromatographie versucht und anschließend mit EI jeweils ein Massenspektrum der zwei Komponenten aufgenommen.



3a **3b**

Schema 3.1.2 Darstellung von Triphenyl-trichlorsilylgerman **3b**

Es stellte sich heraus, dass 25% der Mischung aus Tetraphenylgerman bestand. Ein Beweis ist die korrekte Isotopenverteilung der gefundenen Peaks im Ph_4Ge EI Spektrum: {$[M\text{-}Ph]^+$, *m/z* = 305}, {$[M\text{-}2Ph]^+$, *m/z* = 228}, {$[M\text{-}3Ph]^+$, *m/z* = 39}. Die restlichen 75% der Mischung aus der GC Probe wurden als Ausgangsmaterial Triphenylchlorgerman charakterisiert. Das EI Massenspektrum zeigt die sehr charakteristische Isotopenverteilung für das Molekülion {$[M]^+$, *m/z* = 340}, aber auch weitere Peaks {$[M\text{-}Ph]^+$, *m/z* = 262}, {$[M\text{-}2Ph]^+$, *m/z* = 186} und {$[Ph_2]^+$, *m/z* = 154}. Es konnte aus dem Massenspektrum kein Beweis für einer vorliegende Trichlorsilylspezies gefunden werden.

Die aufgenommenen NMR Spektren bestätigen jedenfalls die Enstehung der Verbindung Triphenyltrichlorsilylgerman **3b** mit einer Verschiebung im ^{29}Si-NMR Spektrum von δ = 9.6 ppm. Die ^{13}C-NMR Daten weisen gute Übereinstimmung mit denen von E. Seppälä auf.

3.1.2 Darstellung von Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman (4b) und Dimethyl-bis(trichlorsilyl)german (5b) mit Trichlortrimethyldisilan

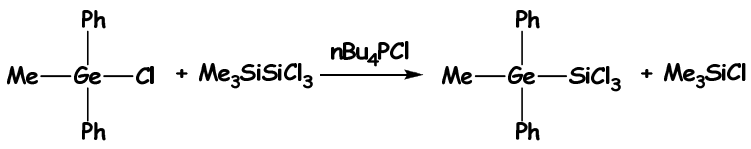
Im Gegensatz zu den bis jetzt verwendeten Methoden für die Herstellung von Trichlorsilylgermanen, haben wir jetzt ein neues Silylierungsmittel getestet, das Trichlortrimethyldisilan. Es wurden zwei Chlorgermane als Edukte gewählt, Diphenyl(methyl)chlorgerman **4a** und Dimethyldichlorgerman **5a**, und die Reaktionen wurden jeweils in Pentan durchgeführt. Es wurde zuerst festgestellt, dass, nur mit **1** als

Silylierungsmittel, keine Reaktion stattfinden konnte. Damit die Reaktion überhaupt stattfinden kann, haben wir ein Aktivierungsmittel, bzw. ein „Katalysator“ gesucht.

Die basenkatalysierte Dismutation der Verbindungen des Typs Me_3MSiCl_3 (M=Ge, Sn)[97,98] zu verzweigten Verbindungen ist bereits literaturbekannt. Der Mechanismus hierzu unterstützt die frühere Hypothese von Urry[91], indem ein $SiCl_3$ Transfer vermutet wird. Es wurden auch Dismutationreaktionen von Disilanen untersucht, auch die Reaktion von Trimethyltrichlordisilan. Das wurde im *Kapitel 2.2* bereits ausführlich diskutiert.

Wir haben die Entscheidung getroffen einen Initiator in katalytischen Mengen zu der Reaktion zu geben. Der Zusatz von Tetra-n-butylphosphoniumchlorid[71] führte dabei zu den besten Umsätzen. Es wurde die Reaktion zwischen **5a** und **1** als Modellreaktion betrachet und der Katalysator variiert um einen optimalen Katalysator zu finden. Bereits einer Stunde nach der Zugabe von nBu_4PCl wurde die vollständige Umsetzung festgestellt. Die trichlorosilylierte Verbindungen, die nach dieser Methode hergestellt wurden ($Me_3GeSiCl_3$und $Me_2Ge(SiCl_3)_2$), wurden nach der Aufarbeitung NMR spektroskopisch untersucht. Die ermittelten Daten wiesen exakte Übereinstimmung mit denen von L. Müller[99] und E. Seppälä[96] auf.

Die Synthese von Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman **4b** wurde erstmalig durchgeführt und trotz einer ausreichenden Menge von nBu_4PCl als Aktivator konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Die maximale Reaktionszeit bezieht sich auf 5 Stunden, da bei einer längere Rührzeit die Gefahr einer Dismutation des entstandenen Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman **4b** in Anwesenheit von nBu_4PCl als konkurrierende Reaktion bestand. Wie schon erwähnt, ist die Fähigkeit des Phosphoniumchlorids eine Dismutation hervorzurufen bereits von Untersuchungen anderer Trichlorsilylgermanderivate[96] bekannt.



4a **4b**

Schema 3.1.3 Darstellung von Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman **4b**

Nach der Aufarbeitung, die im *Kapitel 5.3.3* vollständig beschrieben ist, wurde ein vollständiger NMR Datensatz des vorliegenden Gemisches erhalten. Das Ausgangsmaterial **4a** und das Produkt **4b** wurden nebeninander identifiziert.

Ein Singulett im ^{29}Si-NMR bei δ = 16.1 ppm deutet darauf hin, dass die gewünschte Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman **4b** entstanden ist. Im ^{13}C-NMR ist das *ipso*-C (135 ppm) im Vergleich zu der entsprechenden Verschiebung von **4a** um etwa 3.5 ppm hochfeldverschoben. Die Methyl-Protonen (δ = 0.65 ppm) sind ebenso um 2.5 ppm hochfeldverschoben.

Zusammmengefasst, ist Trichlorsilyltrimethylsilan ein besseres Silylierungsmittel als das Benkeser Reagenz, aber die Neigung der Trichlorsilylgermanen zu dismutieren macht es erforderlich, die Reaktionszeit soweit zu verkürzen, dass in dem Fall von **4b** keine vollständige Umsetzung mehr möglich ist. Sowohl im ^{13}C-NMR als auch im ^{1}H-NMR sind die chemischen Verschiebungen der Trichlorsilylderivate gegenüber den Chlorgermanen um wenige ppm Hochfeld verschoben.

3.2 Darstellung neuer Trichlorsilyl- und Trichlorgermylphosphane

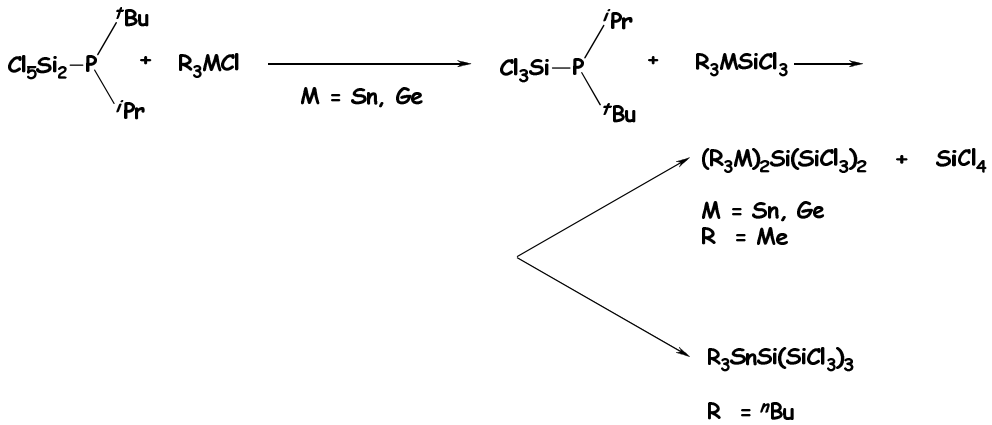
Die Chemie der Chlorsilylphosphane begannen G. Fritz und G. Poppenburg 1960 mit der Reaktion von Lithiumdimethylphosphid mit Tetrachlorsilan[100]. Dabei fiel Lithiumchlorid aus und durch fraktionierende Destillation ist es ihnen gelungen mono-, di- und trisubstituierte Chlorsilylphosphane zu isolieren. 12 Jahre später fanden J. E. Bryne und C. R. Russ einen anderen Syntheseweg für Dimethyl(trichlorsilyl)phosphan[101] mit Dimethyl(trimethylsilyl)-phosphan und Tetrachlorsilan als Ausgangsmaterialien. Es wurde in diesem Fall Trimethylchlorsilan abgespalten.

Der erste Versuch einen Disilan als Silylierungsmittel zu verwenden geht auf A. G. MacDiarmid zurück. Es ist ihm gelungen Chlordimethylamin mit Hexachlordisilan zu silylieren, analog hat er anschließend versucht die Reaktion auf Chlorphosphane zu übertragen[102]. Statt eine Trichlorsilylspezies zu beobachten, konnte er nur einen Diphosphan isolieren. Das erlaubte ihm ein Trichlorsilylderivat als Zwischenstufe zu postulieren. Erst 1990 gelang es R. Martens aus dem Arbeitskreis du Mont

Hexachlordisilan als Trichlorsilylierungsreagenz einzusetzen[97,103-105] und Di-*iso*propyl- bzw. Di-*tert*butyl(trichlorsilyl)phosphan zu isolieren. Es wurden anschließend weitere Trichlorsilylphosphane[106] mit dieser Methode hergestellt.

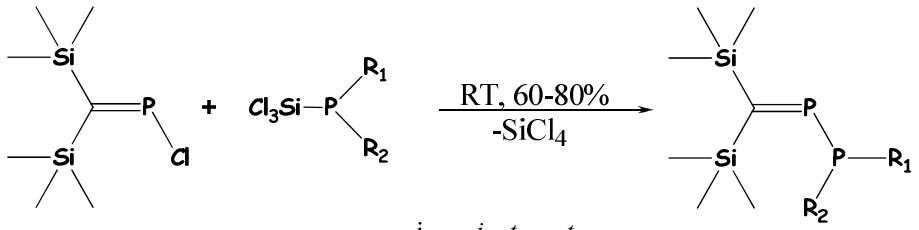
In Rahmen dieser Arbeit wurden $(CH_2)_n$-verbrückte Diphosphane als Ausgangsmaterialien für Silylierungsreaktionen gewählt. 1,2-Bis(chloro*tert*butylphosphino)ethan **(6a)** und Bis(chloro*tert*butylphosphino)methan **(7a)** konnten mit sehr guten Ausbeuten aus der entsprechenden 1,2-Bis(dichlorophosphino)alkanen und ^{t}BuMgCl hergestellt werden[107-109]. Frau Dr. O. Krüger aus dem Arbeitskreis Fild hat mir sowohl Ausgangsmaterialien, als auch Literaturquellen zur Verfügung gestellt.

Bei der Reaktion von verschiedenen Chlorsilylphosphanen, Chlorgermanen und –stannanen stellte es sich heraus, dass diese als reduktive Trichlorsilylierungsreagenzien fungieren können (s. *Schema 3.2.1*).



Schema 3.2.1 Reduktive Silylierung von Chlorgermanen und –stannanen mit Pentachlordisilanylphosphan[106]

Durch Umsetzung von Dialkyltrichlorsilylphosphanen mit P-Chloromethylenphosphan konnten einige P-Dialkylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphane hergestellt werden. Die Reaktionen fanden unter sehr milden Bedingungen, mit Abspaltung von Tetrachlorsilan statt[110,111]. (s. *Schema 3.2.2*)



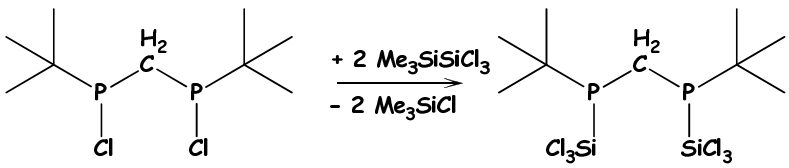
R_1 R_2 = $^iPr_2$, $^iPr^tBu$, $^tBu_2$

Schema 3.2.2 Darstellung der P-Phosphanyl-methylenphosphane (J. Mahnke[110,111])

Es sollte herausgefunden werden ob zwischen den neu dargestellte Bis((trichlorsilyl)*tert*butylphosphino)alkanen und der literaturbekannten P-Chlor-phosphaalkenen ähnliche Reaktionen, ebenso mit Abspaltung von Tetrachlorsilan, stattfinden könnten. Die Herstellungsmethoden und vollständige NMR-Datensatz von neue P-Trichlorosilyl und -Trichlorogermyl Derivate sind im *Kapitel 5.4* dargestellt.

3.2.1 Darstellung von Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)phosphino]methan (7b)

Bei der Reakion von Bis[(*tert*butyl)(chlor)phosphino]methan **7a** mit 2 eq. **1** entstand unter Abspaltung von zwei Molekülen Trimethylchlorsilan Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)phosphino]-methan **7b**.



7a **7b**

Schema 3.2.2. Darstellung von Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)phosphino]methan **7b**

Die Zielverbindung konnte fraktionierend destilliert und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Wie beim Ausgangsmaterial auch, liegen 2 Isomere vor, die in Mischung von 1:1.5 vorkommen. In ^{31}P-NMR wurden zwei Signale gemessen. Die Verschiebung mit δ= -30.7 ppm (P(^{t}Bu)$SiCl_3$) wurde dem RR,SS Isomer zugeordnet und δ= -30.05 ppm (P(^{t}Bu)$SiCl_3$) wurde dem RS,SR Isomer zugeordnet. Die Bestimmung der Konfiguration der einzelnen Diastereomeren-Paare ist durch Beobachtung der Molekülsymmetrie möglich (s *Abbildung 3.2.1*).

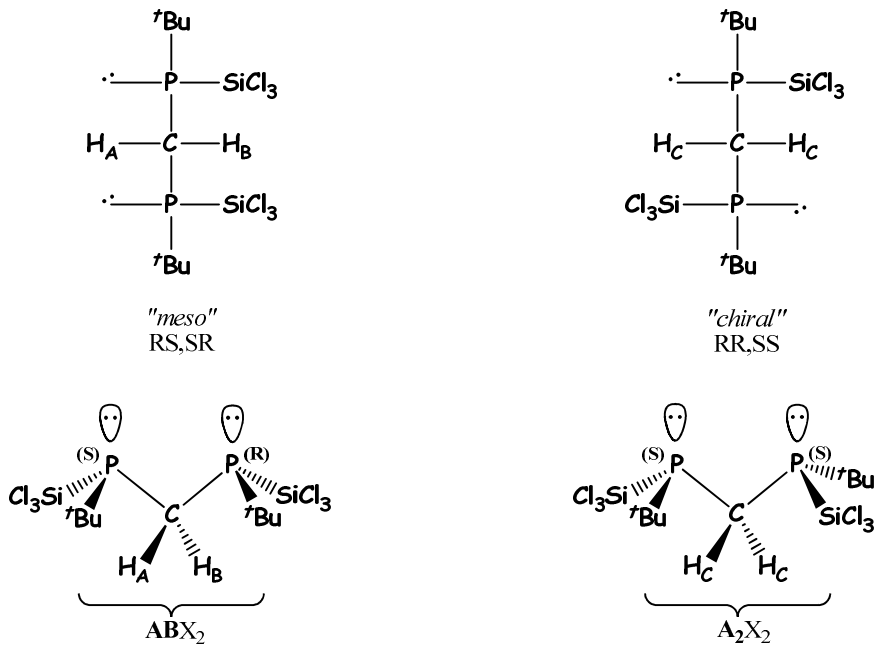
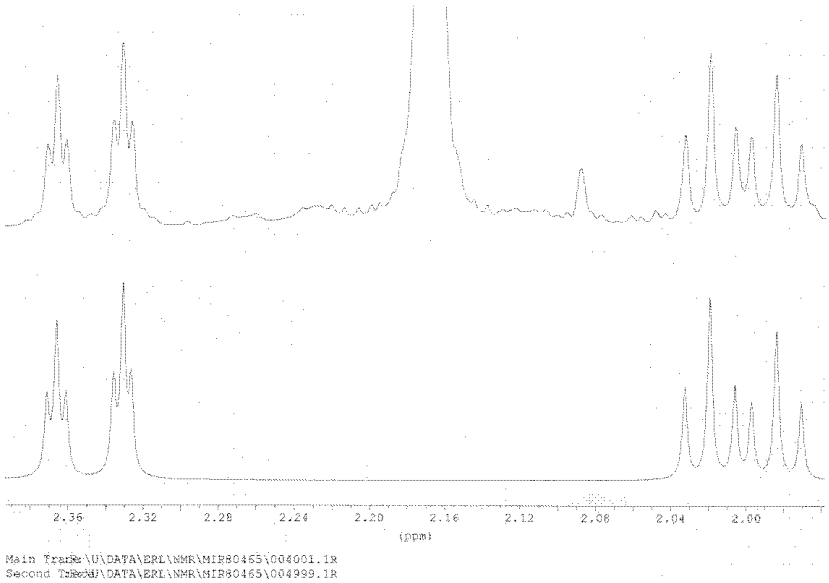


Abbildung 3.2.1 *Chirales* (rechts) und *meso* (links) Diastereomer der Verbindung Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)phosphino]methan **7b**

Eine Trennung der beiden Isomere ist nicht möglich gewesen. Die spektroskopischen Daten wurden anhand der ^{1}H-NMR Signale der CH_2 Gruppe zugeordnet. (s *Abbildung 3.2.2*). In der ***chiralen*** Form der Verbindung **7b** durchquert eine C_2 Achse das Molekül durch den Kohlenstoff der CH_2 Gruppe und verursacht damit die chemische Äquivalenz der zwei Protonen H_C. Man sagt in diesem Fall, dass die Methylen Protonen „homotopisch und isochron“[32] sind. Im ^{1}H-NMR Spektrum wurden diese als Triplett (δ = 2.16 ppm (2H)) beobachtet, die als „A“ Teil eines $\underline{A}_2X_2$ Systems eine Kopplungskonstante von $^2J(H,P)$ = 2.0 Hz aufweisen. In der ***meso*** Form sind die zwei Protonen H_A und H_B der CH_2 Gruppe nicht durch Symmetrie beeinflußt, in diesem Fall werden die Protonen als „diastereotopisch und anisochron“[112] bezeichnet. Die zwei H_C Protonen befinden sich in der Drehspiegelebene des Moleküls (R-S, Bild-Spiegelbild)[113]. Das Spektrum erscheint als AB Teil eines ABX_2 Musters, mit ein Dublett von Tripletts für A-Teil Proton δ_A= 2.35 ppm mit $^2J(H,P)$ = 2.0 Hz und $^2J(H_A,H_B)$ = (-)14.0 Hz, und das B-Teil Proton weist eine Verschiebung von δ_B = 2.0 ppm als ein Dublett von Tripletts mit $^2J(H,P)$ = 5.3 Hz und $^2J(H_A,H_B)$ = (-)13.95 Hz auf.



meso Isomer (H_A)	chirales Isomer	*meso* Isomer (H_B)
δ_A= 2.35 ppm	δ = 2.16 ppm	δ_B = 2.0 ppm
$^2J(H,P)$ = 2.0 Hz	$^2J(H,P)$ = 2.0 Hz	$^2J(H,P)$ = 5.3 Hz
$^2J(H_A,H_B)$ = (-)14.0 Hz		$^2J(H_B,H_A)$ = (-)14.0 Hz

Abbildung 3.2.2 H_A, H_B und H_C Atome *chiral* und *meso* Diastereomeren von Verbindung **7b**. Das aufgenommene Spektrum (oben) und das analysierte Spektrum für die *meso* Form (unten).

Das integrierte Spektrum zeigt den Überschuss des chirales Isomers. Mit H,C-HSQC Methode wurden die ^{13}C-Atome des zweiten Isomers eindeutig zugeordnet (s. *Abbildung 3.2.3*). Das Triplett des bei 8.23 ppm gelegenen Signals wird aufgrund des H,C-HSQC und der relativ geringen Intensität der CH_2-Gruppe des meso Isomers zugewiesen, mit einer Kopplungskonstante von $^1J(C,P)$ = 33.7 Hz. Analog wurde das Tripplet des bei 7.89 ppm gelegenen Signals der CH_2-Gruppe des chiralen Isomers zugeordnet, mit einer Kopplungskonstante von $^1J(C,P)$ = 32.5 Hz. Obwohl es im ^{13}C-NMR sehr schwer ist die Signale fehlerfrei zu integrieren, hilfreich sind auch der restlichen ^{13}C-NMR Signalen und die relativen Intensitäten der entsprechenden Kohlenstoffatome *meso* : chiral = 1 : 1.8. So wurden die Signale für die *tert*Butyl-Gruppe des Isomers RS,SR (*meso*) als Tripletts von einer AXX‘ Spezies bei 32.63 ppm mit $|^1J_{C,P}+^3J_{C,P}|$ = 16.6 Hz für den quaternären Kohlenstoff und 30.31 ppm mit $|^2J_{C,P}+^4J_{C,P}|$ = 14.8 Hz für das Methyl-Kohlenstoffatom

zugeordnet. Die Signale für die *tert*Butyl-Gruppe des RR,SS *chiralen* Isomers wurden ebenso als Tripletts von einer AXX‘ Spezies bei 32.85 ppm mit $|^1J_{C,P}+^3J_{C,P}|$ = 19.6 Hz für den quaternären Kohlenstoff und 30.53 ppm mit $|^2J_{C,P}+^4J_{C,P}|$ = 15.7 Hz für das Methyl-Kohlenstoffatom beobachtet.

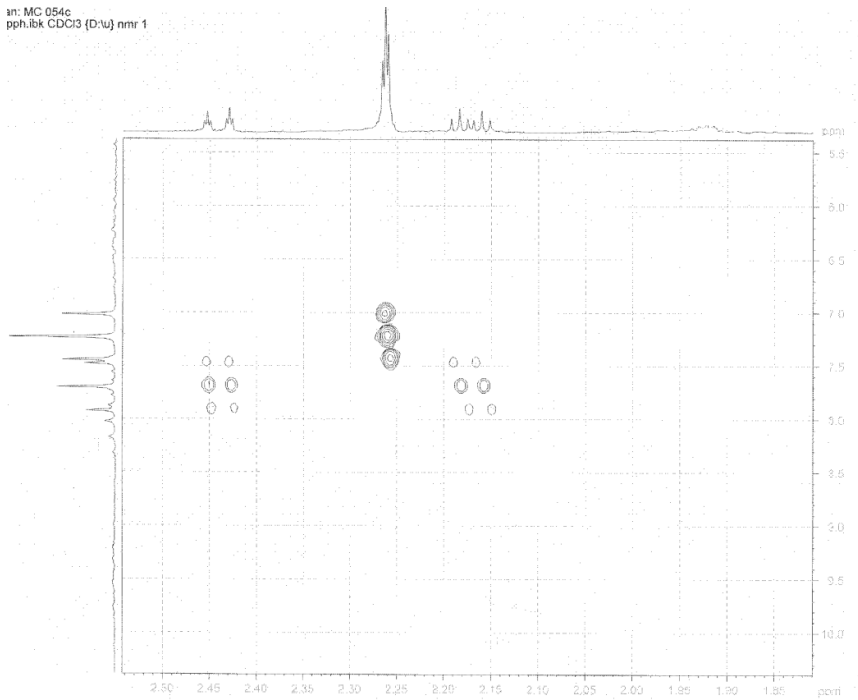


Abbildung 3.2.3 *Chiral* und *meso* Diastereomeren von Verbindung **7b**

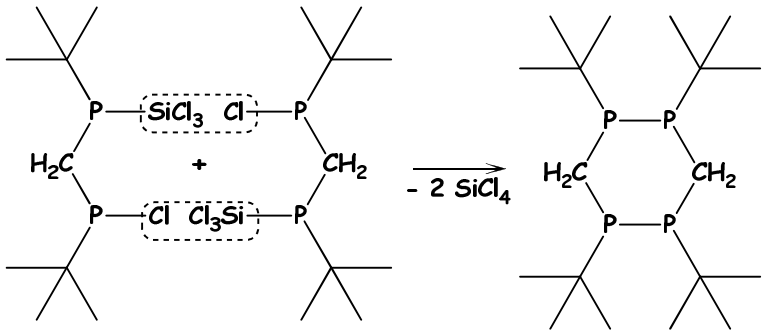
H,C-HSQC-korrelierte Spektrum

Wir sind davon ausgegangen, dass die im ^{13}C-NMR die betragsmäßig größere Intensität dem chiralen Isomer entspricht. Dem entsprechend sollte das Fall sein für die ^{29}Si-Messung der gleichen Probe. Für das chirale Isomer finden wir entsprechend das Triplett bei 12.0 ppm, als X Teil eines AXX‘ Spezies mit einer äußere Abstand von $\Sigma J = |^1J_{Si,P}+^3J_{Si,P}|$ = 65.7 Hz und dem *meso* Isomers entsprechend ein Triplett bei 12.6 ppm, mit einem äußeren Abstand von $\Sigma J = |^1J_{Si,P}+^3J_{Si,P}|$ = 84.6 Hz.

Die Zusammensetzung von **7b** konnte durch das aufgenommene Massenspektrum bestätigt werden. Das EI Massenspektrum zeigt die charakteristische Isotopenverteilung für $\{[(M-{}^tBu\text{-}SiCl_3)]^+$, *m/z* = 267}, sowie für kleinere Fragmente des Molekülions $\{[({}^tBu)]^+$, *m/z* = 57}, $\{[(SiCl_3)]^+$, *m/z* = 135}.

Es wurde versucht die gleichen Ergebnisse auch mit Benkeser Reagenz zu erreichen. Die Reaktion von **7a** mit 2 eq. Benkeser Reagenz erwies sich auf Grund der starken Exothermie als schwierig umzusetzen. Der entstandene weiße Niederschlag $HN^{+}Et_3Cl^{-}$ erschwerte die Aufnahme eines sauberen ^{31}P-NMR Spektrums, und das mehrmalige Filtrieren führte zu Ausbeuteverlusten. Bei dieser Reaktion entstanden neben dem 1:2 Produkt auch weitere unbekannte Verbindungen, die im ^{31}P-NMR sehr nah an den Signalen der Verbindung **7b** auftauchten, (a) δ= -27.4 ppm und (b) δ= -25.7 ppm. Deren Intensitäten betrugen 10% im Vergleich mit dem Hauptprodukt **7b**.

In keinem von den beiden bisher beschriebenen Fällen wurde einen 1:1 Produkt beobachtet. Es wurde dann eine Umsetzung von **7a** mit Trimethyltrichlorsilylsilan **1** im Verhältniss 1:1 durchgeführt, in der Hoffnung ein 1:1 Produkt isolieren zu können. Laut der NMR spektrokopische Daten konnte jedoch kein Nachweis für die Bildung der monosubstituierten Verbindung **7d** gefunden werden. Diese Zwischenstufe ist nur postuliert; im ^{29}Si-NMR Spektrum entspricht der Peak bei -19 ppm dem des Tetrachlorsilan Signals. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass eine intermolekulare $SiCl_4$ Eliminierung zwischen zwei kurzlebigen Spezies **7d** stattgefunden hatte. Der Verbindung **8** wurde das breite Signal bei -14.9 ppm zugeordnet.



7d **8**

Schema 3.2.3 Vorgeschlagene intermolekulare Tetrachlorsilanabspaltung der Verbindung **7d**

Es traten sowohl im ^{29}Si- als auch im ^{31}P-NMR weitere Signale auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Sie sind vollständig im *Kapitel 5.4.1* dargestellt. Interessant ist aber ein breites ^{29}Si-NMR Signal bei δ= -86 ppm (s). Dieses könnte einem Diphosphiran-Ring entsprechen.

3.2.2 Darstellung von 1,2-Bis(*tert*butyltrichlorsilylphosphino)ethan (6b)

Bei der Reaktion von 1,2-Bis(chloro*tert*butylphosphino)ethan **6a** mit Trimethyl(trichlorsilyl)-silan **1** wurde mit 33% Ausbeute die Verbindung 1,2-Bis(*tert*butyltrichlorsilylphosphino)ethan **6b** erhalten. Die komplette Durchführung und die NMR-Daten sind im *Kapitel 5.4.2* dargestellt.

6a **6b**

Schema 3.2.4 Darstellung von 1,2-Bis(*tert*butyltrichlorsilylphosphino)ethan **6b**

In Gegensatz zur Verbindung Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)phosphino]methan **7b** ist eine Zuordnung der Isomere für **6b** nicht mehr möglich. Das ^{1}H NMR Spektrum zeigt für die CH_2 Gruppen Multipletts, die durch Kopplungen mit beide Phosphoratome und Protonen der benachbarten CH_2 Gruppe entstanden sind. Das Molekül hat ebenfalls eine C_2 Symmetrieachse, aber die Protonsignale überlappen sich bei der Messung an einem 300 MHz Gerät. Das Phänomen, welches mehrere Kerne in eine Molekül beschreibt, die diastereotop zueinander sind nennt sich „multiple nonequivalence“[113]. Das höhere Ordnung ^{1}H-NMR Spektrum weist zwei Multiplets für die vier Protonen der CH_2 Gruppen bei δ = 0.8 – 1.15 ppm und bei δ = 1.7 – 2.3 ppm auf, während für die 18 Methyl Protonen des *tert*Butyl Gruppen nur ein Multiplett (δ = 1.17 – 1.3 ppm) zugeordnet werden konnte.

Das ^{13}C- Spektrum der Verbindung **6b** zeigte für ^{t}Bu-Gruppe ein sechs Linien Muster für der quaternären Kohlenstoff bei 31.8 ppm, jeweils die A Teil einer A_2XX' Spezies, mit N = $|^1J_{C,P}+^4J_{C,P}|$ = 24.3 Hz und ebenso für das Methyl-Kohlenstoffatom bei 30.3 ppm, mit N = $|^2J_{C,P}+^5J_{C,P}| \approx |^2J(C,P)|$ = 17.2 Hz. Die Kohlenstoffatome der CH_2 Gruppen traten als *pseudo*-Quartett bei 18.39 ppm auf mit N = $|^1J_{C,P}+^2J_{C,P}|$ = 29 Hz.

Im ^{29}Si-NMR konnten die Signale für Trichlorsilylgruppen als zwei dicht benachbarte sechs-Linien-Spektren, jeweils als A Teile eines AXX‘ Systems, bei δ= 13.69 ppm und δ= 13.58 ppm, den zwei Isomere der Verbindung **6b** zugeordnet werden. Nur anhand der vorliegenden NMR-Informationen konnten keine Ansagen bezüglich des *meso* und *chiralen*

Isomeres gemacht werden. Die Kopplungskonstanten für die jeweiligen Si-Atome wurde zuerst mit ^{31}P-NMR bestimmt. Das ^{29}Si-NMR ist ein Spektrum zweiter Ordnung, daher konnten die gemessenen Abstände (s. *Abbildung 3.2.4)* nur als Summen angegeben werden.

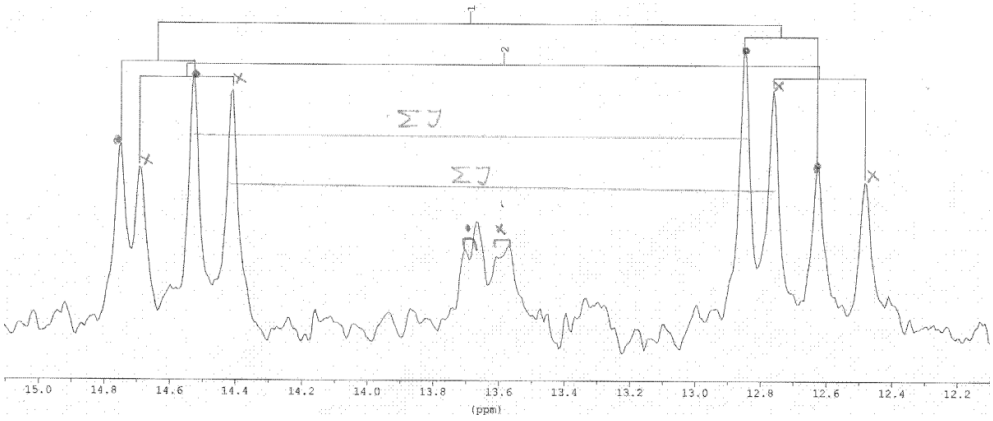
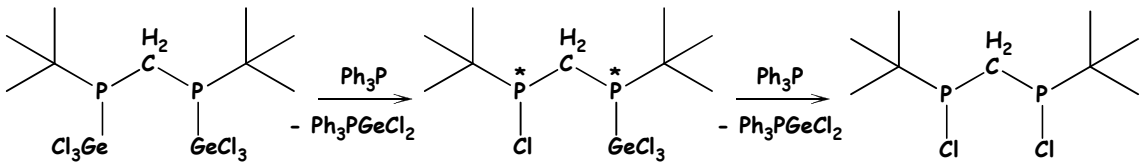


Abbildung 3.2.4 Diastereomeren der Verbindung **6b**. ^{29}Si-NMR Spektrum

Im ^{31}P-NMR der Verbindung **6b** konnten zwei sehr nah nebeneinander liegenden Singuletts nachgewiesen werden. Eines der beiden Signale liegt bei -20.26 ppm Verschiebung und weist folgende ^{29}Si-Satelliten mit $^{1}J_{Si,P}$ = 76.35 Hz und $^{4}J_{Si,P}$ = 23.5 Hz auf. Eine Zuordnung des im ^{29}Si-NMR bei 13.69 ppm liegenden Signals war möglich. Die Summe der Kopplungskonstanten im ^{31}P-NMR lag in guter Übereinstimmung mit der $\Sigma J = |^{1}J_{Si,P}+^{4}J_{Si,P}|$ = 100.2 Hz, die aus dem ^{29}Si-Spektrum abgelesen werden konnte. Das gleiche Procedere kann auch für das im ^{31}P-NMR bei -21.31 ppm liegende Signal gemacht werden. Dort betragen die Kopplungskonstanten $^{1}J_{Si,P}$ = 74.83 Hz und $^{4}J_{Si,P}$ = 23.6 Hz. Die Summe der Kopplungskonstanten $\Sigma J = |^{1}J_{Si,P}+^{4}J_{Si,P}|$ = 98.4 Hz stimmt mit der auftretenden Kopplung im ^{29}Si-NMR-Spektrum beim Signal mit δ= 13.58 ppm überein. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial (δ^{31}P = 129.43 bzw. 131.5 ppm) ist ein 150 ppm Hochfeldshift der Isomere **6b** zu erkennen. Je elektronegativer der Substituent am Phosphor ist, desto größer ist die Entschirmung des Phosphorkerns. Es wurde jeweils eine Cl Einheit mit einer deutlich elektronenreicheren „$SiCl_3$“ Einheit getauscht, daher kommt es zu beobachteten Verschiebung.

3.2.3 Darstellung von Bis(*tert*butyltrichlorgermylphosphino)methan (7c)

Ob sich eine monosubstituierte Verbindung von dem Bis[(*tert*butyl)(chlor)phosphino]methan **7a** mit Germylenquellen herstellen lässt war die Fragestellung. Bei der Umsetzung von **7a** mit $GeCl_2$·Dioxan bei RT fand keine Reaktion statt, bei 70°C hingegen wurde eine vollständige Umsetzung beobachtet unter der Bildung einer Germanium-Analogen der Verbindung **7b**. Zwei Diastereomere im Verhältniss 1:2 konnten als Singuletts im ^{31}P-NMR (bei δ= 31.36 ppm und 29.5 ppm) nachgewiesen werden. Da die Reaktion erst bei 70°C stattfand, war es unmöglich eine Zwischenstufe zu beobachten. Wir bräuchten dafür eine Reaktion die bei RT schon abläuft. Der vielversprechenste Ansatz schien dabei die Reaktion über eine Spaltungsreaktion der Verbindung **7c** zu versuchen. Es ist uns tatsächlich gelungen mit Triphenylphosphin eine monosubstituerte Verbindung **7e** im ^{31}P-NMR zu beobachten. Der erste Schritt der Reaktion verlief deutlich schneller als der Zweite. Das ermöglichte die Charakterisierung der Verbindung **7e** mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie innerhalb von 24 Std., bevor sich diese vollständig zur Verbindung **7a** umsetzte.



7c **7e** **7a**

Schema 3.2.5 α-Eliminierung mit Triphenylphosphin mit der Bildung einer Ph_3PGeCl_2 Adukt

Theoretisch gibt es für dieses unsymmetrischen Phosphinomethan vier Isomeren: (1R,3S), (1S,3R), (1R,3R) und (1S,3S), da in diesem Fall beide Phosphoratome chiral sind und die Molekül unsymmetrisch ist. Es wurden aber nur zwei AB-Systeme, je eines für die beiden möglichen Enantiomeren-Paare (entsprechend dem *erythro*- und *threo*- Form), identifiziert. Im ^{31}P-NMR Spektrum sind zwei Dubletts von Dubletts mit ^{2}J(P,P)-Kopplungskonstanten von 35.5 bzw. 49 Hz zu beobachten. Eine PH Verbindung ist ausgeschlossen, da keine weitere Aufspaltung im ^{31}P{^{1}H}-NMR Spektrum auftritt. Die Verschiebungen bei +106.3 und +107.3 ppm wurden den Phosphoratomen mit Cl- Substituenten zugeordnet. ^{31}P-NMR-

chemische Verschiebung von vergleichbarer Lage weist die Verbindung **7a** auf (+ 116.5 ppm (s) bzw. + 117.5 ppm (s)). Die anderen NMR-Rezonanzen bei + 56.6 und + 58.0 ppm wurden dem $GeCl_3$-substituierten Phosphoratom zugeordnet. Ähnliche Verbindungen wurden von Michael Karnop hergestellt, allerdings mit benachbarten Phosphoratomen. Er konnte die Konfiguration der einzelnen Diastereomere-Paaren druch die Größe der $^1J(P,P)$ Kopplungskonstante bestimmen[114,115]. S. Aime et al. beschreibt 1976 dass das AB-System mit der größeren $^1J(P,P)$-Kopplungskonstante der *gauche*-Anordnung der freien Elektronenpaare entsprechen würde. Analog, würde dem System mit der kleineren $^1J(P,P)$-Kopplungskonstante dem *trans*-Anordnungen der freien Elektronenpaare entsprechen. Aus sterischen Gründen sind die Anordnungen ***gauche*** für (1R,3S) und (1S,3R) Diastereoisomeren-Paare und ***trans*** für (1R,3R) und (1S,3S) Diastereoisomeren-Paare bevorzugt.

Es unterscheiden sich in diesem Fall (s. *Abbildung 3.2.5*):

a) *erythro*-Form (1R3S,1S3R) mit Verschiebungen +107.3 ppm für den Cl-substituierten Phosphoratom und + 58.0 ppm für den $GeCl_3$-substituierten Phosphoratom. Die Kopplungskonstante ist betragsmäßig die größere, mit $^2J(P,P)$ = 49 Hz.
b) *threo*-Form (1R3R,1S3S) mit Verschiebungen +106.3 ppm für den Cl-substituierten Phosphoratom und bei tieferen Feld verschobenen + 56.6 ppm den $GeCl_3$-substituierten Phosphoratom. Die Kopplungskonstante ist betragsmäßig die kleinere, mit $^2J(P,P)$ = 35 Hz.

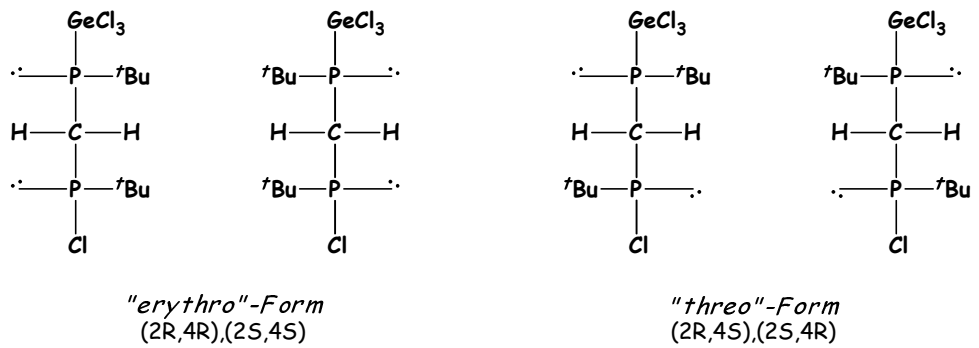
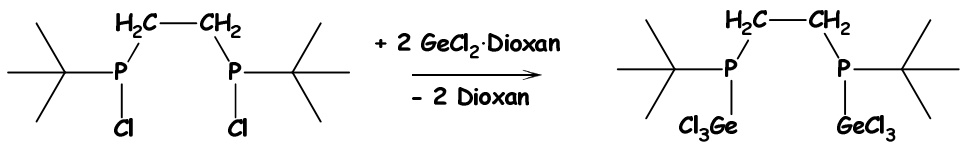


Abbildung 3.2.5 *Threo*- und *erythro*-Form der Verbindung **7e** traten als Diastereomerengemisch in der Reaktionslösung auf

Es gibt weitere Verbindungen die als Folge dieser Reaktion entstanden sind, deren Verschiebungen aber nicht zugeordnet werden konnten. Im Spektren tauchen zwei Singulets auf bei 46.8 ppm, bzw. 48 ppm, die vermutlich einen Isomerenpaar entstammen. Bei einer Verschiebung von 39.5 ppm liegt ein unbekannten Peak vor, der nicht zuzuordnen war. Die Reaktion lief beim Erhitzen mit dem vollständigen Verbrauch von **7c** und **7e** zugunsten der Verbindungs **7a** ab.

3.2.4 Darstellung von Bis(*tert*butyltrichlorgermylphosphino)ethan (6c)

Es sollte nun festgestellt werden, ob die Reaktion von Bis(*tert*butylchlorphosphino)ethan **6a** mit $GeCl_2$·Dioxan auch zum monosubstituierten und/oder disubstituierten Trichlorgermylderivaten führen kann. Es stellte sich dabei heraus, dass die Reaktion unselektiv verlief, der enstandenen weiße Feststoff war für eine vollständige Analyse nicht geeignet.



6a **6c**

Schema 3.2.6 Darstellung von Bis(*tert*butyltrichlorgermylphosphino)ethan **6c**

Trotzdem konnte die Verbindung Bis(*tert*butyltrichlorgermylphosphino)ethan **6c** mittels ^{31}P-NMR spektroskopisch untersucht werden. Die Probe bestand aus einem Diastereomerengemisch, das der Verbindung **6c** zugeordnet wurde. Das Spektrum wies einen breiten Peak bei 89.92 ppm auf, dieser konnte einem Zyklus oder einer P→$GeCl_3$ Spezies zugeordnet werden, sowie weiteren Verunreinigungen im Bereich von δ = 45.7 – 68.1 ppm, das normalerweise oxidierten Spezies des Phosphors entspricht.

3.2.5 Zusammenfassung der wichtigsten spektroskopischen Daten der dargestellten Bis[(*tert*butyl)(trichlorgermyl)phosphino]- und Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)-phosphino]alkane

In diesem kleinen Kapitel wird eine Zusammenfassung der wichtigsten spektroskopischen Daten der dargestellten Bis[(*tert*butyl)(trichlorgermyl)phosphino]- und Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)-phosphino]-alkanen gegeben. Im weiteren werden die allgemeinen Reaktionsbedingungen präsentiert. Die experimentelle Durchführung der Versuche zusammen mit der entsprechenden NMR Daten ist im *Kapitel 5.4* vollständig dargestellt.

Als Lösungsmittel für die Herstellung der Trichlorgermylderivate wurde in der Regel Toluol genommnen, da die Reaktionen bei RT sehr langsam oder gar nicht abgelaufen sind. In dem speziellen Fall der Synthese von Verbindung **7c** fing die Reaktion erst bei 70°C an. Für Trichlorsilylderivate wurde Pentan verwendet, wenn das Benkeser Reagenz als Silylierungsmittel verwendet wurde, um das entstandene Triethylammoniumchlorid auszufällen. Sonst wurde auch hier Toluol verwendet, wenn Trimethyltrichlorsilylsilan als Silylierungsmittel verwendet wurde.

Bei der Umsetzungen mit Bis(chloro*tert*butylphosphino)ethan **6a** wurde festgestellt, dass die Reaktionen ohne zusätzliches Erhitzen schneller abliefen. In dem Fall von Bis(chloro*tert*butylphosphino)methan **7a** ist der sterische Anspruch größer, da dort die Phosphoratome näher aneinander liegen. In der *Tabelle 3.2.1* wurde ein Übersicht der ^{31}P-NMR Daten dargestellt.

Verglichen mit den Ausgangsmaterialien, sind die ^{31}P-NMR Verschiebungen für Trichlorsilyl- und Trichlorgermylderivate um etwa 100 ppm Hochfeldverschoben. Für Bis(trichlorsilyl*tert*butylphosphanyl)methan **7b** und Bis(trichlorsilyl*tert*butylphosphanyl)ethan **6b** liegen die NMR Verschiebungen im Bereich von -20 bis -30 ppm. Die Rezonanzen sind also stärker hochfeldverschoben als die Rezonanzen von Bis(trichlorgermyl*tert*butyl-phosphanyl)methan **7c** und Bis(trichlorgermyl*tert*butylphosphanyl)ethan **6c**, die bei +30 bis +45 ppm im ^{31}P-NMR vorkommen.

Tabelle 3.2.1 Übersicht der ^{31}P-NMR Daten der dargestellten Trichlorsilyl- und Trichlorgermylphosphane **7b, 6b, 7c, 6c** und **7e.**

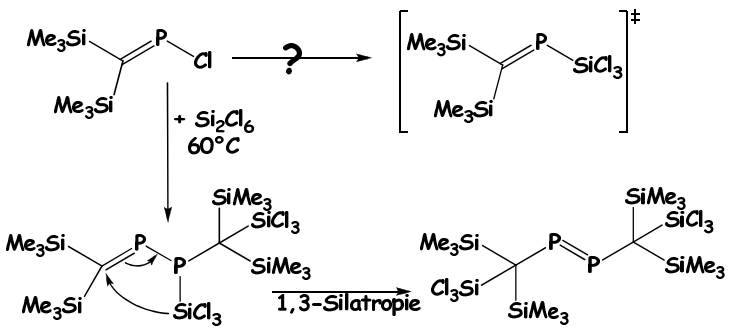
	^{31}P-NMR δ (ppm)	**^{29}Si-NMR δ (ppm)**	**^{n}J(P,Si) (Hz)**	**^{n}J(P,P) (Hz)**
[^{t}Bu(SiCl$_3$)P]$_2$CH$_2$ (7b) *chiral*	-30.7	12.0	65.7 (ΣJ)	-
[^{t}Bu(SiCl$_3$)P]$_2$CH$_2$ (7b) *meso*	-30.1	12.6	84.6 (ΣJ)	
[^{t}Bu(SiCl$_3$)P]$_2$CH$_2$CH$_2$ (6b)	-20.3 -21.3	13.69 13.58	76.35 (^{1}J) 23.5 (^{3}J) 74.83 (^{1}J) 23.6 (^{3}J)	-
[^{t}Bu(GeCl$_3$)P]$_2$CH$_2$ (7c)	+31.4 +29.5	-		-
[^{t}Bu(GeCl$_3$)P]$_2$CH$_2$CH$_2$ (6c)	+45.3 +42.8	-		-
^{t}Bu(GeCl$_3$)$\underline{P}_A$-CH$_2$-P$_B$(Cl)^{t}Bu *erythro* (7e)	+107.3 (d) - P$_B$ + 58.0 (d) - P$_A$	-		49 Hz
^{t}Bu(GeCl$_3$)$\underline{P}_A$-CH$_2$-P$_B$(Cl)^{t}Bu *threo* (7e)	+106.3 (d) - P$_B$ +56.6 (d) - P$_A$	-		35.5 Hz

3.3 Umsetzungen von P-Halogen-Methylenphosphanen mit „$SiCl_2$“ – und/oder „$SiCl_3$“ - Quellen

Der erste Versuch Si_2Cl_6 als Reduktionsmittel für Chlorphosphane zu verwenden geht auf McDiarmid[75,102] zurück. Er fand damals heraus, dass Ph_2PCl zum Diphosphan $Ph_2P\text{-}PPh_2$ reduziert werden kann. Dafür hatte er eine Zwischenstufe postuliert, die er nicht experimentell beobachtet hat, das Ph_2PSiCl_3. Als eine Variation von McDiarmids‘ Trichlorosilylierung des Me_4P_2 hat Reiner Martens in seiner Dissertation[105] versucht Dialkylchlorophosphane R_2PCl und sperrige Alkyldichlorophosphane $RPCl_2$ zu reduzieren, indem Si_2Cl_6 als reduktives Silylierungsmittel fungiert. Die Produkte die er durch die Salz-freie Herstellungsmethode bekommen hat waren gewöhnliche silylierte Alkylphosphane R_2PSiCl_3 und $RP(SiCl_3)_2$.

Der Zugang zu neuen P-$SiCl_3$-Funktionen schien vielversprechend auch in dem Fall des Chlorophosphaalkenes $(Me_3Si)_2C{=}PCl$ (**9a**), welches als Ausgangsmaterial für die Herstellung des damals noch unbekannte $(Me_3Si)_2C{=}PSiCl_3$ (**10a**) fungieren sollte. Es war bereits literaturbekannt, dass analoge Germylene and Stannylene sich in P-Cl-Bindungen einzuschieben vermögen[114]. Entgegen der Erwartungen entstand durch Erhitzen des **9a** mit Si_2Cl_6 keine trichlorsilylierte Spezies, sondern ein neues Diphosphen **11a**. Ein AX Muster im ^{31}P-NMR Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte die Entstehung einer P-Phosphanylphosphaalkene-Zwischenstufe $(Me_3Si)_2C{=}P\text{-}P(SiCl_3)C(SiCl_3)(SiMe_3)_2$ (**12a**).

Im letzten Schritt lagert sich diese Spezies durch 1,3-Trichlorsilyl-Wanderung von Phosphor zum Kohlenstoffatom um und (s. *Schema 3.3.1*) es entstand so das zentrosymmetrische Diphosphen **11a** mit C-Trichlorsilylfunktion[115,116].



Schema 3.3.1 Silylierung von **9a** mit der Bildung von Diphosphen **11a** nach Zanin

Es stellte sich die Frage ob die hypothetische Spezies $(Me_3Si)_2C{=}P\text{-}SiCl_3$ (**10a**) überhaupt eine Zwischenstufe der Reaktion war, ob ganze $SiCl_3$ Einheiten übertragen wurden oder es sich um eine $SiCl_2$ Insertion in die P-Cl Bindung handelte. Um alle diese Fragen zu beantworten und um Zugang zu Verbindungen ähnlich den Zwischenstufen **10a** und **12a** zu erlangen, haben wir das System wie folgt variiert:

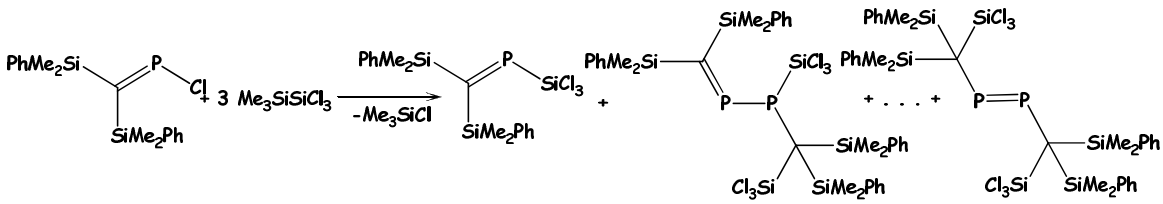
1. Als Silylierungsmittel wurde eine mildere Lewis Säure als Si_2Cl_6, das $Me_3SiSiCl_3$ (**1**) gewählt. E. Seppälä[96] und T. Gust[117] haben in ihren Dissertationen gezeigt, dass $Me_3GeSiCl_3$ eine wichtige Rolle als Transferreagenz zur Übertragung einer $SiCl_2$ Gruppe auf *P*-Phosphanylphosphaalkene $(Me_3Si)_2C{=}P\text{-}PR_2$ (R = *i*Pr) spielt. Die Insertion von zwei Äquivalenten $SiCl_2$ in der C=P-Doppelbindung ohne P-P Bindungsbruch ist eine Konkurrenzreaktion für die Herstellung eines P-funktionalisierte Diphosphens, das zunächst durch Insertion der $SiCl_2$ Einheit in der P-P Bindung entsteht. Wir wollten ein Silylierungreagenz testen, das sauberere Reaktionsablauf oder bessere Ausbeute als Si_2Cl_6 und $Me_3GeSiCl_3$ zeigt. $Me_3SiSiCl_3$ (**1**) könnte zu höhere Konzentrationen der Zwischenstufen **10a** und **12a** führen.
2. Das Ausgangsmaterial haben wir modifiziert, indem das Halogensubstituent durch Fluor (**9b**, **13b**) und Jod (**9c**, **13c**) ausgetauscht wurden. Durch ein reaktiveres Ausgangsmaterial (P-I) haben wir versucht im ersten Schritt die P-Halogen Bindung schneller zu spalten, in der Hoffnung dass die Isolierung der gewünschten trichlorosilylierten Spezies $(Me_3Si)_2C{=}P\text{-}SiCl_3$ (**10a**) uns gelingt. Durch P-I und P-F Reagenzen könnten auch bestimmte Fragen bezüglich des $SiCl_2$-Transfers oder der nukleophilen $Cl/SiCl_3$-Halogensubstitution beantwortet werden. Insbesondere können F -und I - Produkte weitere NMR-Daten über den Zwischenstufen liefern.
3. Um die $SiCl_3$ Umlagerung zu unterdrücken haben wird eine dritte Variation des Systems versucht. Dabei wurde das ursprüngliche Ausgangsmaterial durch andere Ausgangsmaterialien mit sterisch anspruchvolleren Siliciumresten am Kohlenstoff ersetzt: $^{i}PrMe_2Si$ (**13a**, X = Cl, **13b**, X = F, **13c**, X = I), $PhMe_2Si$ (**14**, X = Cl). Durch diese Variation, war zu erwarten, dass die Reste am Silicium so sterisch anspruchvoll sind, dass eine 1,3-Trichlorsilyl-Wanderung von Phosphor zum Kohlenstoffatom nicht mehr möglich ist. Unser Ziel war zum einen die

Konzentration und zum anderen die Lebensdauer der Zwischenstufen **10a** und **12a** in der Reaktionslösung zu erhöhen.

3.3.1 Darstellung von Di[bis(dimethylphenylsilyl)(trichlorsilyl)-methyl]diphosphen (15a)

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sollte herausgefunden werden, ob eine Variation des Susbtituenten am Siliciumatom der P-Halogenphosphaalkene irgendwelche Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf haben könnte. Besonderes Interesse bestand an der vollständigen Charakterisierung einer Zwischenstufe. Dafür wurde ein Versuch mit P-Chlor-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan und Trichlortrimethyldisilandurchgeführt.

Bei der erste Umsetzung wurde das Silylierungmittel in dreifachem Überschuß verwendet. Das führte allerdings dazu, dass die Umsetzung nicht planmäßig ablief. Es tratt eine sofortige Reaktion ein. Die Lösung wurde erst orange und schließlich innerhalb von 30 Tagen dunkelrot. Das gewünschte P-Trichlorsilyl-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **16** (s. *Schema 3.3.2*), wurde als kurzlebige Spezies im ^{31}P-NMR beobachtet, und schnell entstanden aber andere Reaktionsprodukte, entweder als Ergebniss einer partiellen Hydrolyse (Verbindung $(PhMe_2Si)_2C(SiCl_3)$-PH-$SiCl_3$ (**17a**) (δ ^{31}P = -96 ppm)) oder als Produkte anderer nicht vollständig verstandener Nebenreaktionen (z. Bsp. Verbindung **18** δ^{31}P = -29.42 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 412 Hz) und -98.55 (d, ^{1}J(P,P) = 412 Hz)).



Schema 3.3.2. Darstellung von Di[bis(dimethylphenylsilyl)(trichlorsilyl)methyl]diphosphen **15a**

Nach einer Reaktionszeit von 2 Monaten konnte in dem Reaktionsgemisch ^{31}P-NMR-spektroskopisch das Diphosphen **15a** mit der höchste Intensität, das Phosphanylphosphaalken **19** und die Verbindung **18** mit geringer Intensität nachgewiesen werden. Danach schritt die Reaktion nicht mehr sichtbar voran (*Diagramm 3.3.1*). Das

Signal zu Rauschverhältnis der Grundlinie bei den NMR Messungen ermöglichte keine weitere Aussagen über Verbindung **17a**.

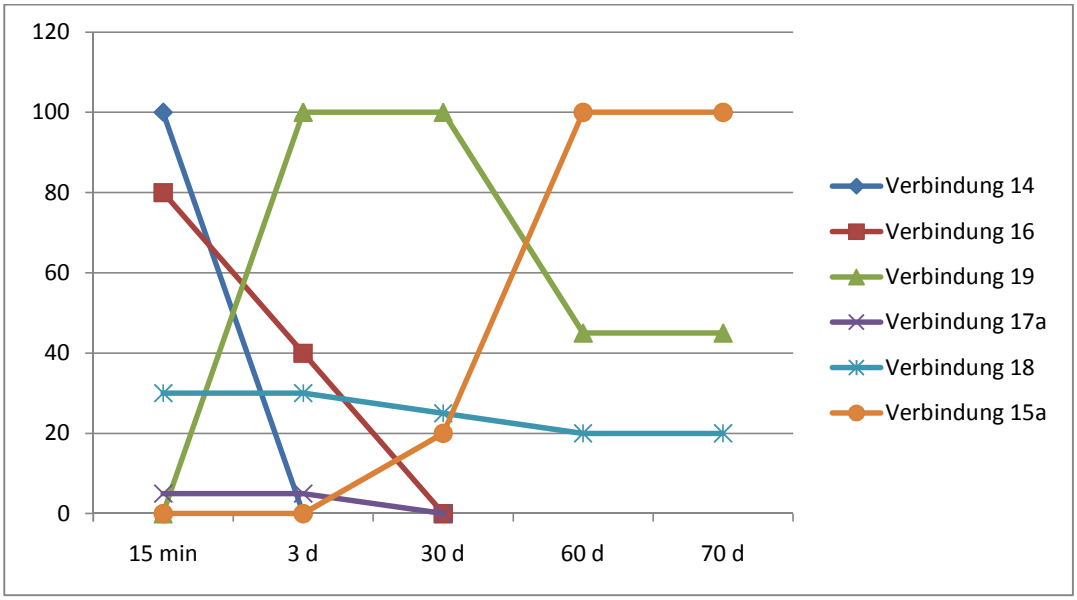
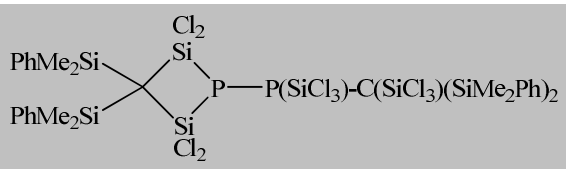


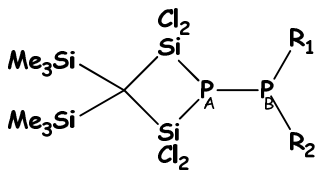
Diagramm 3.3.1 ^{31}P-NMR Untersuchungen der Umsetzung von P-Chlor[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **14** mit Trichlortrimethyldisilan **1**. Die Zeitachse ist nicht maßstabgerecht.

Tabelle 3.3.1 ^{31}P-NMR chemische Verschiebungen von Verbindungen **14**, **15a**, **16**, **17a**, **18**, **19**

Verbindungen	δ ^{31}P ($\sigma^2\lambda^3$) (ppm)	δ ^{31}P ($\sigma^3\lambda^3$) (ppm)	$^1J(P,P)$ (Hz)	$^1J(P,Si)$ (Hz)
14 $(PhMe_2Si)_2C{=}P{-}Cl$	350	-	-	-
16 $(PhMe_2Si)_2C{=}P{-}SiCl_3$	389.2	-	-	236.0
19 $(PhMe_2Si)_2C{=}P{-}P(SiCl_3){-}C(SiCl_3)(SiPhMe_2)_2$	417.5	-21.3	260.0	169.8
17a $(PhMe_2Si)_2C(SiCl_3){-}PH{-}SiCl_3$	-96	-	-	-
 **18**	-29.4	-98.5	412	-
15a$[(PhMe_2Si)_2(SiCl_3)C{-}P]_2$	573.6	-	-	-

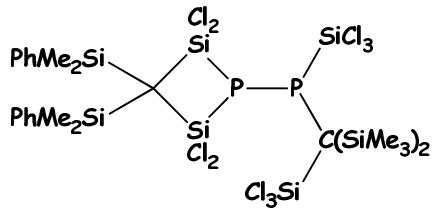
Bei Betrachtung der Verbindung **18** (δ ^{31}P = -29.42 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 412 Hz), -98.55ppm (d, ^{1}J(P,P) = 412 Hz)) (s. *Tabelle 3.3.*1) legt nahe, dass ein anderes Reaktionsverhalten vorliegt. Es könnte sich durch Insertion zwei Dichlorosilylen-Einheiten in die C=P-Doppelbindung des P-silylierte Phosphanylphosphaalkenes bilden. Ähnliches Verhalten wurde von T. Gust[117,118] berichtet. Die chemische Verschiebungen für die zwei P Atome liegen aber trotzdem zu höherem Feld (-PR_1R_2) bzw. tieferem Feld (der Phosphor Atom des Phosphadisiletansring) verschoben (siehe *Tabelle 3.3.2*). Eine analoge Verbindung mit ^{i}PrMe$_2$Si Resten am Kohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Reaktion zwischen P-Di*iso*propylphosphanyl[bis(*iso*propyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan **20** und Trichlortrimethyldisilan fand nicht statt (s. *Kap. 5.5.1*). Auch nach 2 Wochen Rückfluss konnte keine Umsetzung von **20** beobachtet werden.

Tabelle 3.3.2 Vergleich der ^{31}P-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Phosphadisiletan mit bekannten Heterovierringsystemen[117,118]



	R_1, R_2 = ^{i}Pr	R_1, R_2 = ^{t}Bu	R_1= ^{i}Pr, R_2= ^{t}Bu	R_1= Ad, R_2= ^{i}Pr
δ_A ^{31}P	-113.1	-106.2	-113.5	-119.5
δ_B ^{31}P	26.2	52.5	44.4	41.4
^{1}J(P,P)	184.3	212.9	196.1	193.7

Die spektroskopische Daten des ^{31}P-NMR von der Verbindung **18** weisen große Ähnlichkeit mit den Daten von einer Verbindung, die E. Seppälä in ihren Disertation postuliert hatte (δ ^{31}P = -20.6 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 238.6 Hz, ^{1}J(P,Si) = 33.1 Hz), -123.1 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 238.6 Hz, ^{1}J(P,Si) = 27.5 Hz)). Die Struktur ist analog der vorgeschlagene Struktur der Verbindung **18**, allerdings sind die Me$_2$PhSi-Substituenten gegen Me$_3$Si-Reste ausgetauscht. Trotzdem beträgt die Kopplungskonstante ^{1}J(P,P) 412 Hz und ist somit viel zu größ für eine Verbindung mit einfacher Bindung P-P. Ein besseres Strukturvorschlag konnte nicht gemacht werden, da die Verbindung nicht aus der Reaktionsmischung isoliert werden konnte.



18

Einige experimentelle Versuche dieser Arbeit haben als Hintergrund die Insertion einer $GeCl_2$-Einheit in der P-P Bindung oder C=P Bindung[114] von P-Di*iso*propylphosphanyl-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **20** und P-*Iso*propyl*tert*butylphosphanyl-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan **21**. Die Phosphanylphosphaalkene wurden zuerst mit Tetrachlorgerman umgesetzt. In beiden Fällen wurde die Spaltung der P-P – Einfachbindung beobachtet, mit der Bildung der entsprechenden trichlorgermylierten Verbindung $^{i}Pr_2PGeCl_3$ (**22a**) (48.8 ppm)[114] bzw. $^{i}Pr^{t}BuPGeCl_3$ (**22b**) und der entsprechenden Chlorphosphaalkene P-Chlor-bis[(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** bzw. P-Chlor-bis[(phenyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan **14**. Mit $GeCl_2$·Dioxan wurde im ^{31}P-NMR Spektrum ein $GeCl_2$ Insertionsprodukt beobachtet (Verbindung **21** bei 23.1 ppm bzw. 73.3 ppm mit $^{2}J(P,P) = 4$ Hz), allerdings erfolgte die Insertion in die P-P – Einfachbindung, und nicht in die C=P – Doppelbindung (s. *Kap. 5.5.4*). Bei der Reaktion zwischen **20** und $GeCl_2$·Dioxan, wurde neben den Verbindungen **13a** und **21a** nach 12 Stunden Reaktionszeit eine weitere Verbindung $(^{i}PrMe_2Si)_2C{=}P{-}GeCl_2{-}P^{i}Pr_2$ (**23**) mit ^{31}P-NMR nachgewiesen bei 73.3 ppm (d) und 23.1 ppm (d) mit einer Kopplungskonstante von $^{2}J(P,P) = 4$ Hz.

In der Hoffnung, dass eine $GeCl_2$ Insertion in die C=P – Doppelbindung möglich ist, wurde ein neues Reagenz[119] gewählt: eine äquimolare Mischung aus $(tBu_2PGeCl)_2$ (**24**) (ppm) und $GeCl_4$. Zuerst wurde die Reaktion mit den klassischen P-Chlor[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9a** durchgeführt. Die bekannte Verbindung Di[bis(trimethylgermyl)(trichlorgermyl)methyl]-diphosphen **25** wurde nach 2 Monate bei RT in Reaktionslösung nachgewiesen. Als das neue Reagenz ($(^{t}Bu_2PGeCl)_2$ (**24**) + $GeCl_4$) mit **20** reagierte, fand keine $GeCl_2$ Insertion statt. Die Verbindung **20** zersetzte sich zu den Chlorphosphaalken **13a** (342 ppm) und den $^{i}Pr_2PGeCl_3$ (**22a**)[114]; diese Adukte wurden auch bei der Umsetzung von **20** mit $GeCl_4$ beobachtet. Das Dimer $(^{t}Bu_2PGeCl)_2$ reagierte komplett zu den zwei Verbindungen $^{t}Bu_2(Cl_3Ge)PGeCl_2$ (**26**) (76 ppm) und $^{t}Bu_2P(H)GeCl_2$ (**27**) (23 ppm, $^{1}J(P,H) = 347$ ppm)[99,114,120].

Gleich zu Beginn der Reaktion konnte die neue Verbindung **17a** beobachtet werden. Es wurde vermutet, dieses Produkt resultierte von einer partielle Hydrolyse. In den früheren Dissertionen[96,121] wurden für Umsetzungen von Chlorphosphaalkenen mit Silylierungsmitteln ähnliches Reaktionsverhalten vorgeschlagen (s. *Tabelle 3.3.3*).

Tabelle 3.3.3 Vergleich der ^{31}P-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten ^{1}J(P,Si) bzw. ^{1}J(P,H) (Hz) von silylierten Phosphanen der Strukturformel $(RMe_2Si)_2C(SiCl_3)$-$PH(SiCl_3)$

	R = Me[9]	**R = ^{i}Pr[96,121](28a)**	**R = Ph (17a)**
δ ^{31}P (ppm)	-93.3	-93.4	-96.0
^{1}J(P,Si) (Hz)	127.3	127.1	nicht aufgelöst
^{1}J(P,H) (Hz)	221.3	220.03	221.5

Der Versuch wurde in der Hoffnung, dass keine Nebenreaktionen stattfinden würden, mit eine stöchiometrische Menge von Trimethyl(trichlorosilyl)silan **1** wiederholt. Da kein Überschuss an **1** vorhanden war, hat sich Verbindung **18** nicht und **17a** nur spurenweise gebildet.

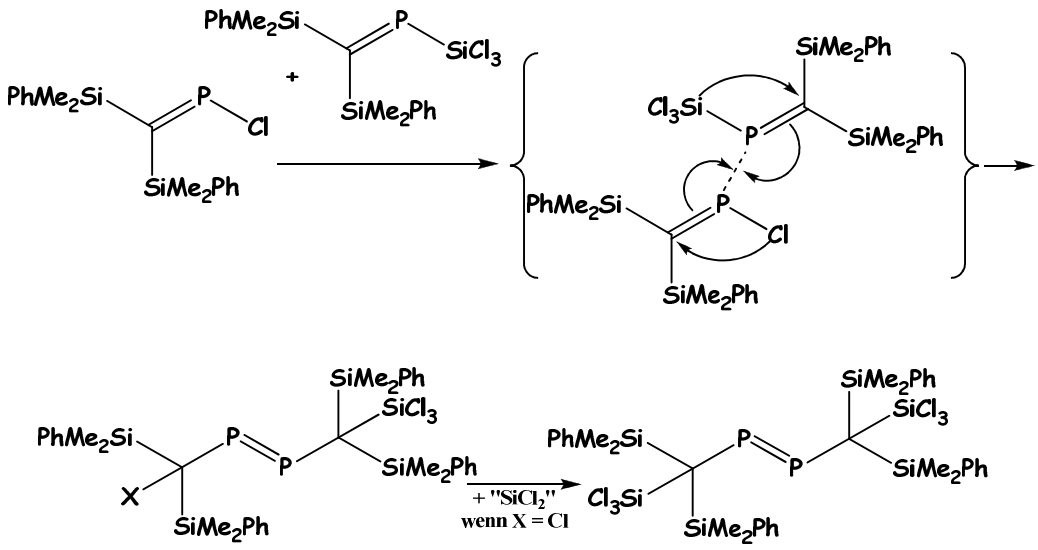
Die Reaktion lief langsamer ab, zudem wurden auch in kürzeren Zeitintervalen Proben genommen, so dass NMR Daten einer anderen Zwischenstufe gesammelt werden konnten. Innerhalb einer halbe Stunde nach der Zugabe wurde bereits eine Vorstufe beobachtet: δ ^{31}P = 401.9 (d, ^{1}J(P,P) = 597 Hz), 332.3 (d, ^{1}J(P,P) = 597 Hz). Zum ersten Mal wurde eine Vorstufe des asymmetrischen Diphosphenes beobachtet. Diese zersetzte sich innerhalb von einer halbe Stunde. Statt dessen entstand in ^{31}P-NMR eine neue asymmetrisches Diphosphen **15b** (δ^{31}P = 561.9 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 620.5 Hz), 502.5 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 620.5 Hz)). Die ^{31}P-NMR Verschiebungen und Kopplungskonstanten ^{1}J(P,P) stimmen sehr gut überein mit der Daten von E. Seppälä[96] für ihr asymmetrisches Diphosphen (δ^{31}P = 501.9 (d, ^{1}J(P,P) = 616.3 Hz), 570.8 (d, ^{1}J(P,P) = 616.3 Hz)), das auch bei der Reaktion des Chlorophosphaalkenes mit Trimethyl(trichlorosilyl)german beobachtet wurde. Die Reaktion lief weiter ab innerhalb von einer Stunde war das asymmetrische Diphosphen vollständig zugunsten eines symmetrischen Diphosphenes **15a** verbraucht. Die Verbindung **15b** wurde aus der Reaktionslösung weder isoliert noch weiter charakterisiert wegen ihrer kurzen Lebenszeit und geringen Konzentration.

Die Bildung der Verbindung **16** wurde ebenfalls nur für eine kurze Zeit beobachtet. Aussagekräftig für das Vorliegen eines P-silylierte Phosphaalkens waren die Verschiebung von $\delta^{31}P$ = 389.2 ppm und die Analyse der ^{29}Si-NMR Satelliten, deren Intensität bezüglich zur Hauptlinie ungefähr genau so groß war, wie die natürliche Häufigkeit des ^{29}Si (4.7%) ist. Die Kopplungskonstante betrug $^{1}J(P,Si)$ = 236 Hz (s. *Tabelle 3.3.4*).

Tabelle 3.3.4 Vergleich der ^{31}P-NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^{1}J(P,Si)$ von P-silylierte Phosphaalkenen $(RMe_2Si)_2C{=}P\text{-}SiCl_3$

	R = Me[96](10a)	**R = *i*Pr[121](29)**	**R = Ph (16)**
δ ^{31}P (ppm)	371.6	377.2	389.2
$^{1}J(P,Si)$ (Hz)	243.4	249.2	236.0

Mit dem Verbrauch von **16** ist ein weiteres Zwischenprodukt **19** entstanden, welches im ^{31}P-NMR ein AX System der beiden unterschiedlichen Phosphoratome aufweist (δ_A ^{31}P = 417.5 ppm, δ_B ^{31}P = -21.33ppm $^{1}J(P,P)$ = 260 Hz, $^{1}J(P,Si)$ = 169.8 Hz) und damit einem Dimer der Verbindung **16** zugeordnet wurde. Die ^{31}P-NMR Daten von ähnlichen P-silylierte Phosphanylphosphaalkenen $(Me_3Si)_2C{=}P_A\text{-}P_B(SiCl_3)\text{-}C(SiCl_3)(SiMe_3)_2$ wurden von A. Zanin[115,116] und E. Seppälä[96] erhalten: δ_A ^{31}P = 394.1 ppm, δ_B ^{31}P = - 26.1 ppm, $^{1}J(P,P)$ = 254.6 Hz, $^{1}J(P,Si)$ = 172.8 Hz. Der Reaktionsmechanismus wurde von Zanin postuliert und in diesem Fall ist der Verlauf ähnlich. Die Schwierigkeit besteht darin die Konkurrenzreaktion zu verstehen, gleichzeitig auch den vollständigen Verbrauch der Verbindung **15b** ($\delta^{31}P$ = 561.9 (d, $^{1}J(P,P)$ = 620.5 Hz), 502.5 (d, $^{1}J(P,P)$ = 620.5 Hz)) als Teil des gesamten Mechanismus zu betrachten. Ein vorgeschlagenen Reaktionsverlauf für die Entstehung des asymmetrischen Diphoshens wurde in *Schema 3.3.3* dargestellt.



15b **15a**

Schema 3.3.3 Alternativer Reaktionsweg zur Bildung des asymmetrischen Diphosphens **15b**

Die Zielverbindung **15a** ließ sich aus der eingeengte Reaktionslösung bei RT kristallisieren und wurde durch spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert. Die Zusammensetzung von **15a** konnte durch eine korrekte Elementaranalyse (Cl-Nachweis fehlt) sowie durch ein Massenspektrum bestätigt werden. Das EI Massenspektrum zeigt eine sehr charakteristische Isotopenverteilung für das Molekülion {$[M]^+$, *m/z* = 895.9 }, {$[M\text{-}CH_3]^+$, *m/z* = 880.9}, {$[(M\text{-}SiCl_3)^+]$, *m/z* = 761}. Der Peak mit der Intesität I = 100 und der Masse 135 entspricht laut Isotopenverteilungsmuster dem $(SiMe_2Ph)^+$ Ion, und nicht dem $(SiCl_3)^+$, welches auch die Masse 135 besitzt. (s. *Abb. 3.3.1*).

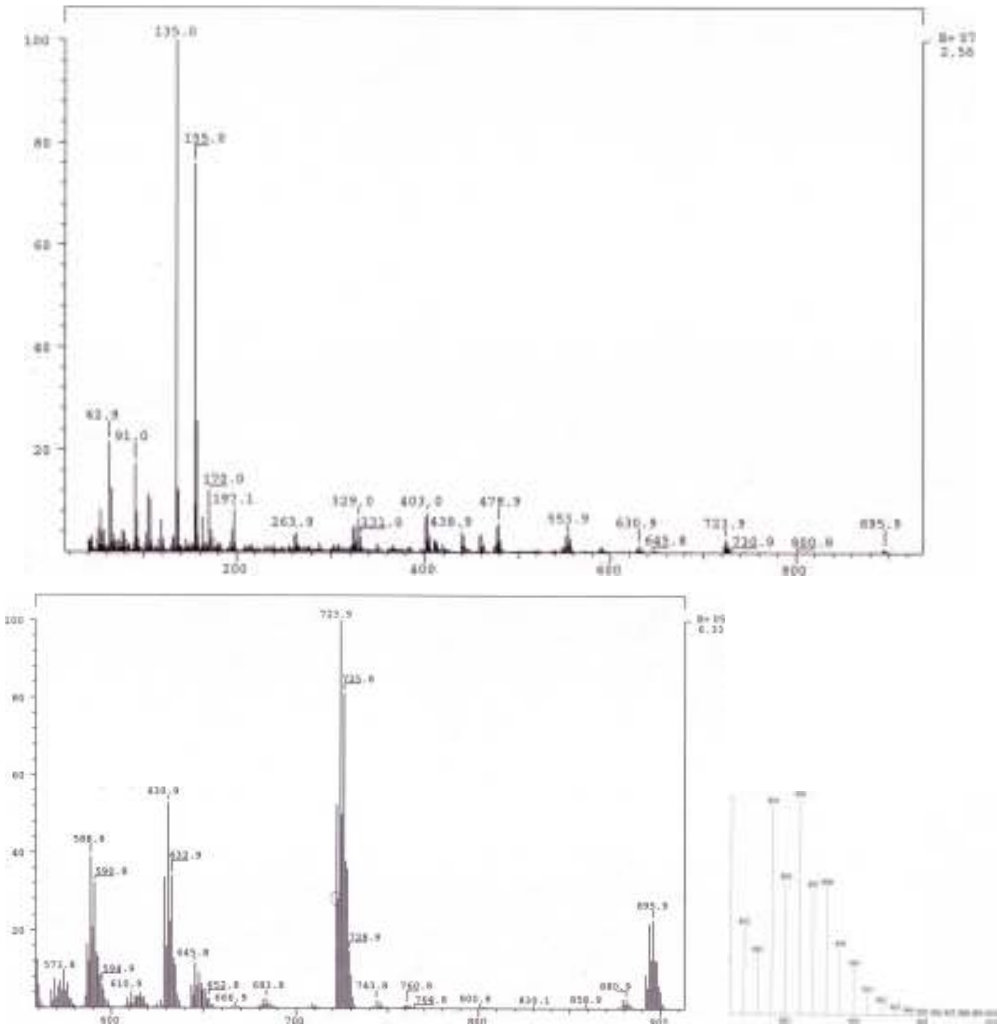


Abbildung. 3.3.1 Gesamte Massenspektrum der Verbindung Di[bis(dimethylphenylsilyl)-(trichlorsilyl)methyl]diphosphen **15a** (oben), Ausschnitt (unten links) und die berechnete Isotopenverteilung (unten rechts)

Verbindung **15a** wurde auch NMR-spektroskopisch untersucht. Ein Singulet in ^{31}P-NMR befindet sich mit δ = 573.6 ppm in dem für Diphosphene typischen Bereich. Es konnten aber keine ^{29}Si Satelliten nachgewiesen werden.

Die ^{29}Si-NMR Verschiebungen konnten anhand der bis jetzt vorhandenen Phosphaalkene dieser Art[115,117,118] zugeordnet werden. Durch eine INEPT-Messung die Prof. H. C. Marsmann von der Universität Paderborn durchgeführt hatte, konnten zusätzlich auch die Signalintegrale bestimmt werden. Das Auftreten der Trichlorsilylgruppen bei höherem Feld ist eindeutig [δ = -4.3 (br. s, $\underline{Si}Me_2Ph$, Integr. 2Si) und -7.1 (br. s, $\underline{Si}Cl_3$, Integr. 1Si)]. Das

^{29}Si-NMR zeigt keine Aufspaltungsmuster, aber die Signale sind sehr breit. Es konnten daher leider keine Kopplungskonstanten bestimmt werden.

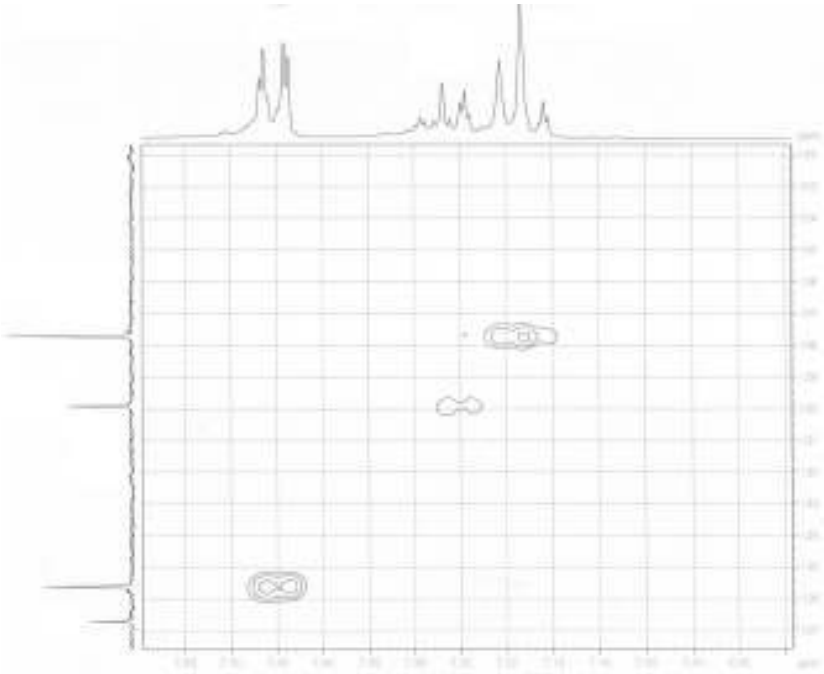


Abbildung 3.3.2 Korrelation H,C-HSQC für Di[bis(dimethylphenylsilyl)-(trichlorsilyl)methyl]diphosphen **15a**

Auch im Fall des ^{13}C-NMR wurden breite Signale beobachtet. An den Stellen an denen für das Kohlenstoffatome die Kopplungskonstanten J(C,P) schon unübersichtlich erschienen, wurden hier nur Multiplets beobachtet. Die zwei chemisch identischen, aber magnetisch nicht äquivalenten CH_3 Gruppen treten als Diastereomere auf, jeweils X Teile von AA'X-Systemen: 0.88 („t", $\underline{C}H_3$), 2.86 („t", $\underline{C}H_3$). Deren Protonen weisen ebenso im ^{1}H-NMR zwei Singuletsignale δ = 0.7 (s, $C\underline{H}_3$, 6H) und 0.35 (s, $C\underline{H}_3$, 6H) auf, die als Folge dieses Diastereomerenverhalten auftreten. Der quaternäre Kohlenstoff bei 40.9 ppm wurde aus der H,C-HMBC Korrelation (^{2}J(H,C) mit der Methylprotonen) nachgewiesen, da sein Signalintensität sich sonst von Grundlinie nicht deutlich unterschieden hatte. Die Zuordnung der Phenylprotonen erfolgte aus den korrelierten Spektren H,C-HSQC und H,C-HMBC. (s. *Abbildung 3.3.2*).

Röntgenstrukturanalyse von Di[bis(dimethylphenylsilyl)-(trichlorsilyl)methyl]diphosphen ***15a****:*

Von **15a** konnten Einkristalle erhalten werden, die für Röntgenstrukturanalyse geeignet waren; die Molekülstruktur wurde in *Abbildungen 3.3.3* und *3.3.4* dargestellt.

Verbindung **15a** kristalisierte in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle mit a = 9.4125(4) Å, b = 10.9299(4) Å, c = 11.8668(4) Å, α= 66.618(3)°, β= 71.536(3)°, γ = 88.715(3)°.

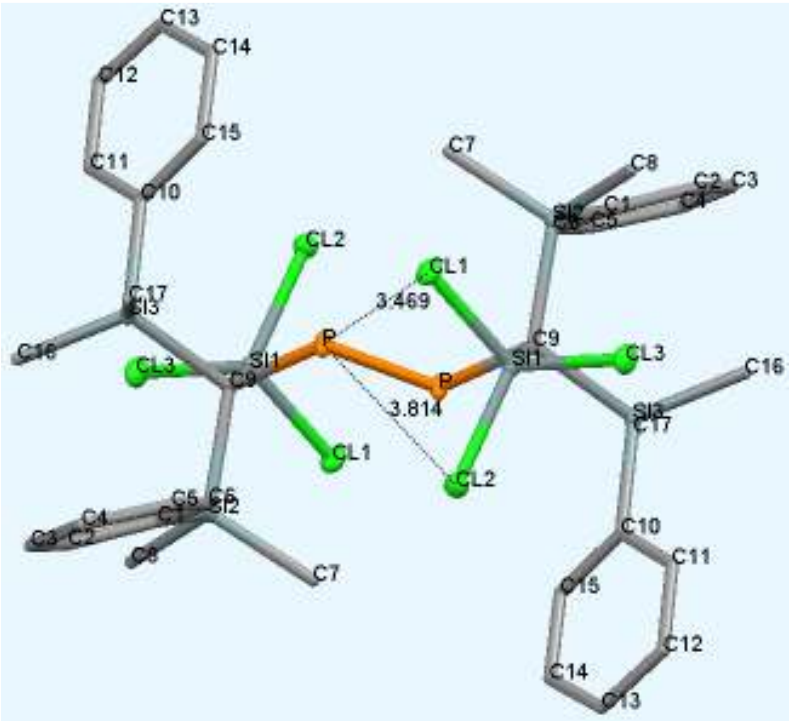


Abbildung 3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von Di[bis(dimethylphenylsilyl)(trichlorsilyl)-methyl]diphosphen **(15a)** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Es handelt sich um eine zentrosymmetrisches Diphosphen, das eine zentrale P=P Bindung [P-P#1 2.0347(4)Å] und zwei nahe Trichlorsilylfunktionen enthält. In der *Tabelle 3.3.5* wurden ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgelistet.

Tabelle 3.3.5 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **15a**

Bindungslängen von 15a[Å]		**Bindungswinkel von 15a [°]**	
P-P#1	2.0347(4)	**C(9)-P-P#1**	106.83(3)
P-C(9)	1.8863(8)	**P-C(9)-Si(2)**	109.26(4)
C(9)-Si(3)	1.9663(8)	**P-C(9)-Si(3)**	101.91(4)
C(9)-Si(1)	1.8522(9)	**Si(1)-C(9)-P**	112.13(4)
C(10)-Si(3)	1.8762(9)	**C(9)-Si(1)-Cl(2)**	114.73(3)
C(16)-Si(3)	1.8656(9)	**Cl(2)-Si(1)-Cl(3)**	105.178(14)
Cl(1)-Si(1)	2.0553(3)		

Vermutlich durch den räumlichen Einfluß der Phenylgruppen, verlängert sich die Doppelbindung P=P um etwa 1.5 pm gegenüber dem Zaninschen Diphosphen[116] [P-P#1 2.019Å] und anderen literaturbekannten Diphosphenen[97]. Die P-C Bindungslänge [P-C(9) 1.8863(8) Å] liegt in dem für P-C Einfachbindungen typischen Bereich[122] . Die Si-Cl Bindungslängen sind mit [Cl(1)-Si(1) 2.0553(3) Å] auch nur 1 pm länger als in Zaninschen Diphosphen, liegen damit trotzdem in dem für Si-Cl Einfachbindungen typischen Bereich.

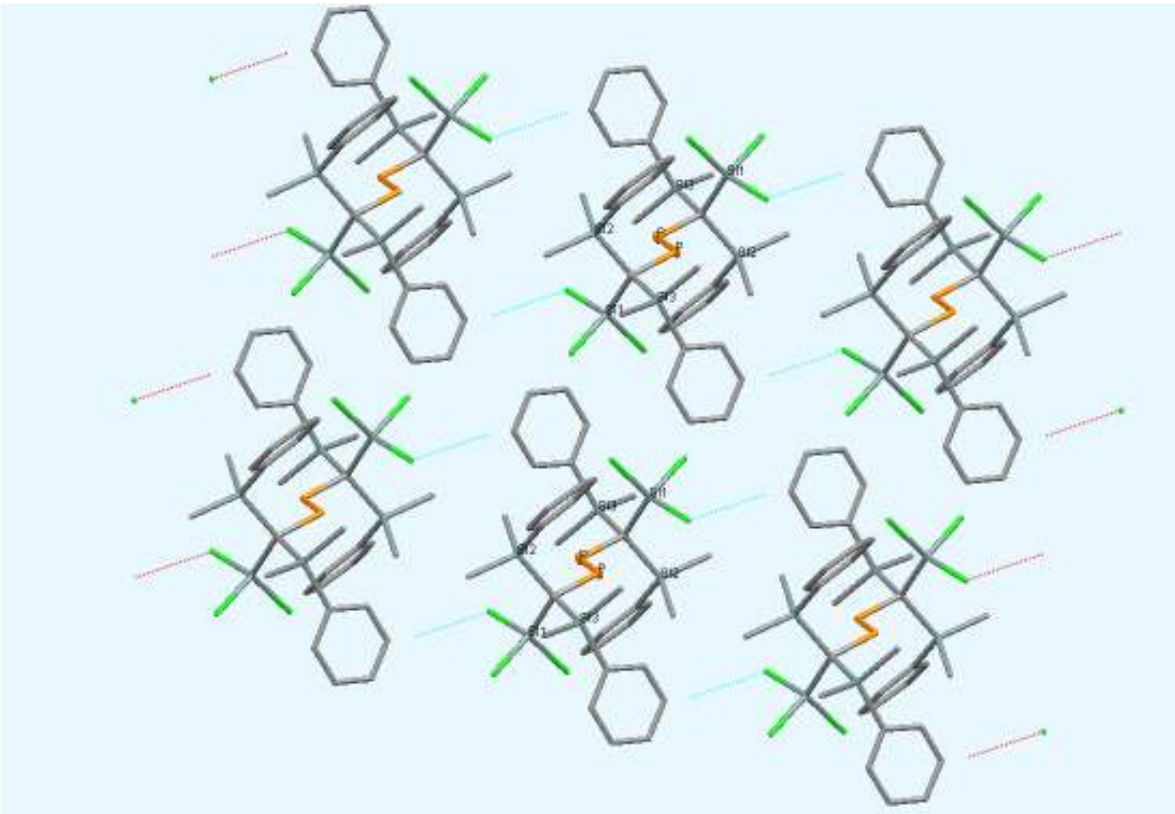


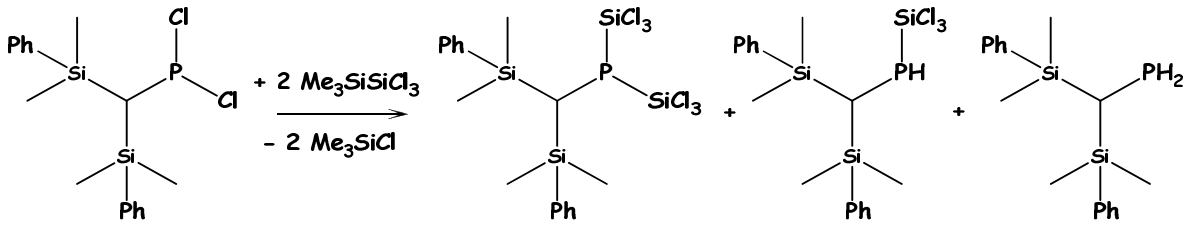
Abbildung 3.3.4 Packungsbild von
Di[bis(dimethylphenylsilyl)(trichlorsilyl)methyl]diphosphen **(15a)** Kristallsystem Triklin

Aus dem Packungsbild von **15a** kann man die Wasserstoffbrücken zwischen den Protonen in *meta* Position der Phenylgruppen und den Chloratome sehen. Deren Abstände betragen 2.937 Å mit dem entsprechenden Winkeln (C_m-H_m . . .Cl) von 100.12° bzw. 167.03°. Die Symmetrie-Transformationen für die äquivalenten Atome sind im *Anhang 8.2.1* aufgelistet.

3.3.1.1 Umsetzung von Bis(dimethylphenylsilyl)methyl-dichlorphosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Bei der Reaktion von P-Chlor-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **14** mit Trichlortrimethyldisilan **1** wurde ein Nebenprodukt beobachtet, das anhand der chemischen Verschiebung und ^{1}J(P,Si) Kopplungskonstante einer teilweise hydrolysierten Spezies **17a** zugeordnet wurde. Es sollte durch eine Silylierungsreaktion getestet werden ob die Hydrolyse anders abläuft bei der Bildung der Verbindung **17b**. Um diese Verbindung aus den möglichen Reaktionsprodukten auszuschließen, wurde eine Reaktion durchgeführt mit

dem entsprechenden Phosphaalken als Ausgangsmaterial. Bei der Silylierungsreaktion von Bis(dimethylphenylsilyl)-methyldichlorphosphan **30** wurden drei Produkte identifiziert.



30 **17b** **17c** **17d**

Schema 3.3.4 Silylierungsreaktion von Bis(dimethylphenylsilyl)methyl-dichlorphosphan **30**

Die vollständige Silylierung von **30** führte als Hauptprodukt zur Bildung der neuen Verbindung **17b**. Gleichzeitig erfolgte aber teilweise eine Hydrolyse von **17b** unter Bildung von zwei weiteren „P-H“ Verbindungen **17c** und **17d** (s. *Schema 3.3.4*). Deren Konzentration (bzw. NMR-Intensität) war zu niedrig um eine Trennung zu versuchen. Das $^{31}P\{^{1}H\}$ gekoppelte NMR Spektrum war hilfreich bei der Zuordnung der Verschiebungen für **17c** und **17d**, wobei **17c** als Dublett mit δ = -127.99 ppm und $|^{2}J_{P,H} + {}^{1}J_{P,H}|$ = 198 Hz, **17d** als Dublet von Tripletts mit δ = -145.31 ppm und N(äußere Abstand) = 390 Hz jeweils als X Teile des AA’X Systems vorkommt. Auf Grund der geringen Intensität konnten keine Silicium-Satelliten der Verbindung **17c** beobachtet werden.

Obwohl keine Isolierung der Verbindung **17b** versucht wurde, unterstützen die NMR spektroskopische Daten die vorgeschlagene Struktur. Das ^{31}P-NMR zeigt ein Singulet bei δ = -85.07 ppm mit ^{29}Si Satelliten $^{1}J(P,Si)$ = 86 Hz und ^{13}C Satelliten $^{1}J(P,C)$ = 54.5 Hz. Die Kopplungskonstanten finden sich mit gleichen Beträgen im ^{29}Si-NMR und ^{13}C-NMR wieder. Die ^{29}Si-NMR-Signale wurden anhand der Kopplung mit der Phosphoratom zugeordnet. So kommt die $\underline{Si}Cl_3$ Gruppe bei δ = +7.3 ppm als Dublett, während die $\underline{Si}Me_2Ph$ etwas tieferfeldverschoben, mit δ = 0.4 ppm liegt, ebenfalls als Dublett mit einer Aufspaltung von 8 Hz, die dem $^{2}J(P,Si)$ entspricht.

Ebenso gelingt die Aufnahme eines ^{13}C-NMR Spektrums. Hier treten zwei Dublettsignale auf, bei δ = -0.83 ppm und δ = +1.19 ppm mit leicht unterschiedlichen Kopplungskontanten von $^{3}J(P,C)$ = 4.9 Hz, bzw. $^{3}J(P,C)$ = 5.5 Hz. Die entsprechen dem diastereomeren

Verhalten der beiden magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen. Die direkt am Phosphoratom gebundene „CH“ Gruppe liegt mit δ = +3.9 ppm ebenfalls im Alkyl-Bereich, die Kopplungskonstante $^{1}J(P,C)$ = 54.5 Hz spricht für eine einfache C-P Bindung. In dem Fall von Phenyl-Kohlenstoffen wurde nur für das *ipso*-C eine Kopplungskonstante von $^{3}J(P,C)$ = 3.35 Hz gemessen. Alle anderen Signale im Spektrum treten als Singuletts auf. Das diastereomere Verhalten der CH_3-Gruppen wird auch in ^{1}H-NMR Spektrum beobachtet. Es wurden zwei Verschiebungen mit δ = 0.26 ppm (s, 6H, C<u>H</u>$_3$, $^{2}J(C,H)$ = 6.6 Hz) und δ = 0.37 ppm (s, 6H, C<u>H</u>$_3$, $^{2}J(C,H)$ = 6.0 Hz) festgestellt. Die Kopplung mit den Phosphoratomen konnte nicht aufgelöst werden. Stattdessen, konnten ^{13}C Satelliten, mit einer gesamten Fläche von 2% des Hauptpeaks identifiziert werden. Die Größenordnung der Kopplungkonstante stimmt gut mit Literaturdaten[95a] überein. Die Protonen der Phenylgruppen konnten nicht zugeordnet werden. Die Nebenprodukte der Reaktion die sich ebenfalls in der NMR-Lösung befanden, haben die Zuordnung der Phenylprotonen unmöglich gemacht.

3.3.2 Umsetzungen von *P*-Halogen-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Silylierungsreaktionen an P-Halogen-Phosphaalkenen mit Trimethylsilyl-Resten am Kohlenstoff sind schon früher untersucht worden[96,115-117], allerdings nur mit Trimethyl(trichlorsilyl)german und Hexachlordisilan. Das Ziel dieses Kapitels ist die Darstellung der Vor- und Nachteile der Verwendung von Trichlortrimethyldisilan **1** als Silylierungsmittel. Die Reaktionen ergaben einige weitere Informationen über den Mechanismus und auch neue Nebenreaktionen wurden entdeckt. Ein sehr interessanten Versuch war die Reaktion von P-Jod-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan **9c** mit Trichlortrimethyldisilan **1** im Vergleich mit dem Hexachlordisilan, das A. Zanin als Silylierungsmittel verwendet hat. Es wurden beide mögliche Reaktionsverhalten des Trimethyl(trichlorsilyl)silan, sowohl als $SiCl_2$-Donor, wie als $SiCl_3$-Donor als Konkurrenzreaktionen beobachtet.

3.3.2.1 Umsetzung von *P*-Fluor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan 9b mit Trimethyl-(trichlorsilyl)silan

T. Gust hat in seiner Dissertation[117] die Reaktion von *P*-Fluor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9b** mit Trimethyl(trichlorsilyl)german untersucht. Er konnte feststellen, dass die Reaktion zu einem Diphosphen der Zaninschen Art führen konnte, hat aber den Mechanismus offen gelassen, da einige Zwischenprodukte ungeklärt blieben. Seine Kentnisse waren sehr hilfreich für die von mir selbst durchgeführten Reaktionen mit Trichlortrimethyldisilan **1** als Silylen- und/oder Silyltransferreagenz. Im Gegensatz zu anderen Silylierungsmitteln (wie z. Bsp. **1** oder Trimethyl(trichlorsilyl)german) fungierte Hexachlordisilan nicht als Silylierungsmittel, sondern führte nur zu einem Halogenaustausch. Es konnte also bei der Reaktion von **9b** mit Hexachlordisilan das *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9a** zurückgewonnen werden. Nichts desto trotz, allein die Wahl eines anderen Halogens am Phosphoratom einzuführen, sollte folgende Frage beantworten: „Handelt es sich um einen $SiCl_2$ Transfer oder nukleophile X^- /$(SiCl_3)^-$ Halogensubstitution?“ Zwischenstufen ließen sich leichter identifizieren/unterscheiden. Trichlortrimethyldisilanals Silylenquelle sollte als mildere Silylenquelle fungieren.

Die Durchführung der Reaktion und die vollständigen spektroskopischen Daten befinden sich im *Kapitel 5.6.2.1.*

Es stellte sich heraus, das Trichlortrimethyldisilan eine gute Silylenquelle für *P*-Fluor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9b** ist. Die kürzeste Reaktionszeit von nur zwei Wochen wurde erreicht indem die Lösung bei maximal 40 °C gerührt wurde. Höhere Temperaturen rufen einen „chaotischen“ Reaktionsverlauf hervor, vermutlich wegen der thermischen Instabilität des *P*-Fluor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphans.

Die Reaktion verlief langsam mit der Bildung einer Mischung aus zwei AMX Systemen, die im ^{31}P NMR sehr dicht beieinander kommen: das erste bei δ_A= 395.2 ppm (C=<u>P</u>-P), *J*(P,F) = 24.5 Hz, δ_M= -28.3 ppm (C=P-<u>P</u>), *J*(P,F) = < 1 Hz, *J*(P,Si) = 167.5 Hz, ^1J(P,P) = 254.2 Hz und das zweite System bei δ_A= 394.2 ppm (C=<u>P</u>-P), *J*(P,F) = 30 Hz, δ_M = -47.9 ppm (C=P-<u>P</u>), *J*(P,F) = 19.8 Hz und ^1J(P,P) = 254.2 Hz. Zum ersten Mal wurde die Kopplungskonstante *J*(P,Si) = 167.5 Hz beobachtet, dessen Betrag spricht für eine einfache

P-Si Bindung. Es wurde vermutet, dass dieses Gemisch aus zwei Rotamere **12b** besteht. Deren vorgeschlagene Strukturen sind in den *Abb. 3.3.5* dargestellt.

Vorgeschlagene Rotamere *X-Ray Strukturen*

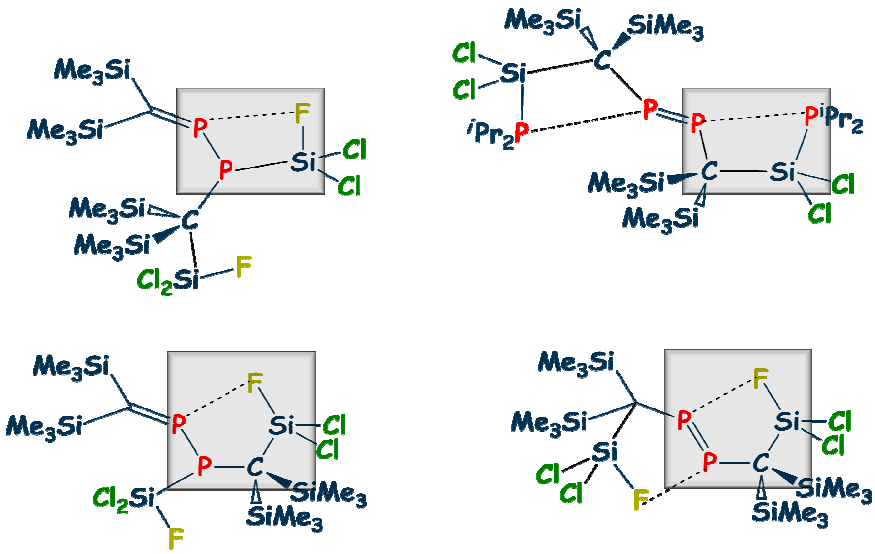


Abbildung 3.3.5 Strukturvorschläge für Rotamere **12b** in der Reaktionslösung (links).

Analogie zu kristallographisch bestimmten Strukturen (rechts)[118]

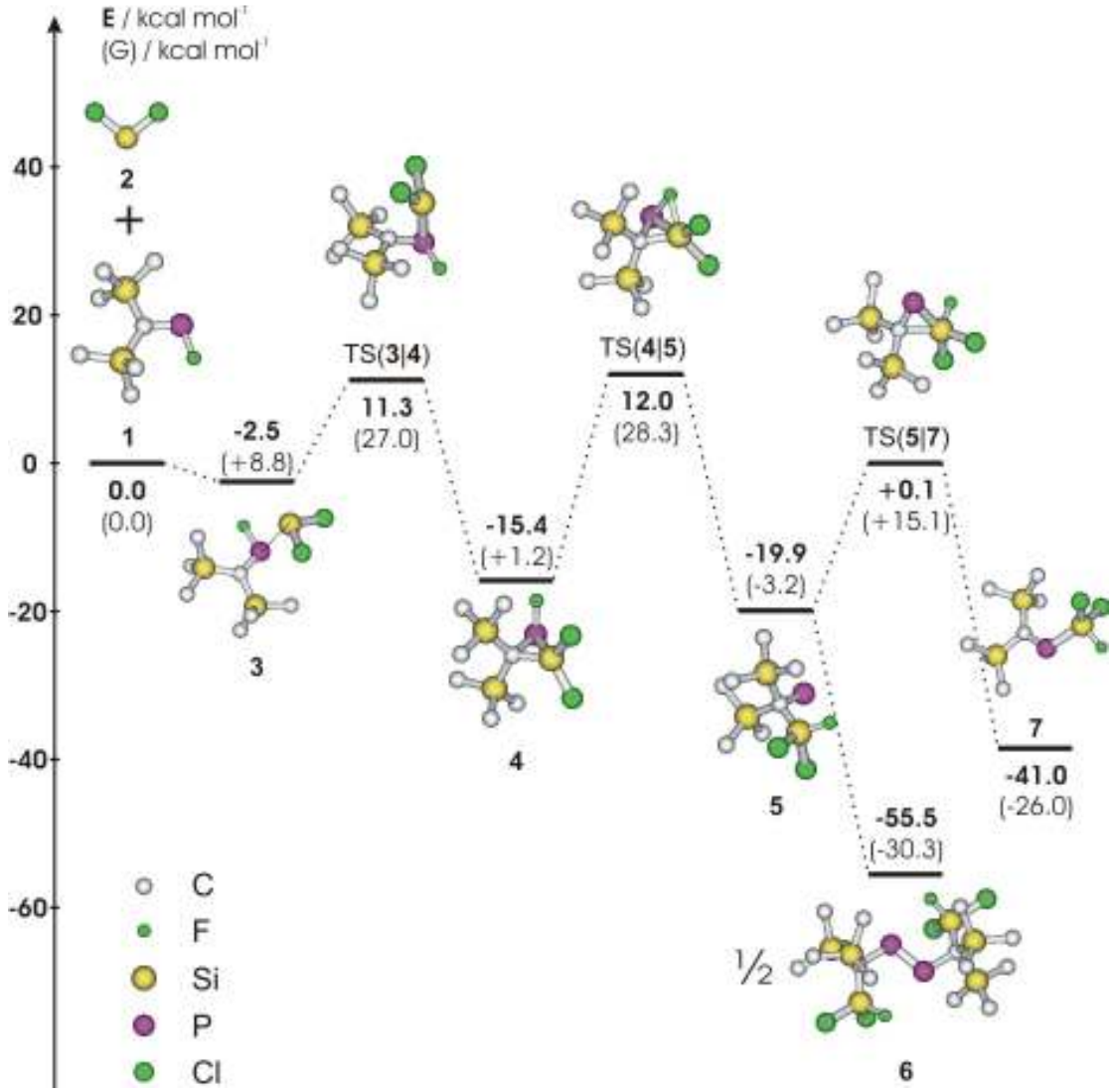
Das ^{19}F NMR Spektrum ist nicht vollständig aufgeklärt, aber für das erste Rotamer *J*(P,F) = 25 Hz, und *J*(P,F) < 1 Hz wurden folgende Verschiebungen δ ^{19}F = -92.43 ppm, als X Teil eines AMX Spektrums von P-$SiCl_2$<u>F</u> und δ ^{19}F = -111.5 ppm (s, als X Teil eines AMX Spektrums von C-$SiCl_2$<u>F</u>) zugeordnet. Für das zweite Rotamer wurde die Verschiebung δ ^{19}F = -94.62 ppm zugeordnet (d,d, (AMX) N(äußere Abstand) = 42 Hz, P-$SiCl_2$<u>F</u>). Weitere Aussagen zum NMR liesen sich nicht trefen. Die Rotameren waren bis zum Ende der Reaktion zu 85-90% verbraucht und als Endprodukt entstand Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]diphosphen (**11b**). Es handelte hier um einen $SiCl_2F$ Transfer von dem Phosphor zum Kohlenstoffatom, genauso wie in dem von A. Zanin beschriebenen Mechanismus.

Das in der Dissertation von T. Gust beschriebene Siliran wurde bei der Reaktion mit Trichlortrimethyldisilannicht mehr beobachtet. Theoretische Berechnungen unterstützen die Bildung eines Zyklus als Folge einer $SiCl_2$ Insertion in die C=P-Doppelbindung. Prof

Nyulàszi und Zoltàn Benkõ (s. *Schema 3.3.5*) haben den Mechanismus mit DFT Rechnungen untersucht.

Es wurde als erstes eine Voroptimierung mit dem B3LYP/3-21G(*) Basissatz durchgeführt, erst danach wurde der höherer Basissatz B3LYP/6-31+G* für die Optimierung und Frequenz Rechnungen gewählt. Es sollte festgestellt werden, ob ein Minimum oder ein Übergangszustand vorliegt. Immer wenn ein Übergangszustand (TS) gefunden wurde, wurden IRC Berechnungen durchgeführt, um Minima die mit TS miteinander gebunden sind zu lokalisieren. Der Einfachheit halber wurde vermutet, dass $SiCl_2$ sich gleich im ersten Schritt bilden würde und nicht erst nach einer Wechselwirkung des Trichlortrimethyldisilan **1** Moleküls mit $(Me_3Si)_2C{=}P{-}F$ (**9b**). Nach dem Zusammengeben der Reagenzien bildet sich ein schwaches Adukt **3** von $SiCl_2$ und $(Me_3Si)_2C{=}P{-}F$ (**9b**), das dann im nächsten Schritt den Dreiring CPSi (TS(**3**|**4**)) schließt. Die Aktivierungsbarriere dieses Schritts ist sehr klein (13.8 kcal mol^{-1}) und der Dreiring CPSi liegt 12.9 kcal mol^{-1} energetisch niedriger (7.6 kcal mol^{-1} freie Gibbsenergie) als das Addukt **3**. Die berechnete chemische Verschiebung im ^{31}P NMR für **4** stimmt mit δ = +173.1 ppm und $^1J(P,F)$=815 Hz nicht mit den experimentellen Daten von T. Gust (δ = -169.4 ppm, (d) $^1J(P,F)$=1085 Hz) überein. Der Dreiring **4** öffnet sich mit der Bildung eines open shell singlet $Tms_2(FCl_2Si)C{-}P$ Phosphiniden **5**. Es wurden zwei Übergangszustände gefunden, die den zwei möglichen Reaktionswegen entsprechen.

Der bimolekularen Weg (**4** + **4** → **5** +**5**) besitzt eine um 36 kcal mol^{-1} höhere Aktivierungsbariere und wegen des Entropiefaktors eine noch größere freie Gibbsenergie 53.1 kcal mol^{-1}. Der Weg, der eine monomolekularen Ringöffnung (**4** → **5**, TS(**4**|**5**)) herforrufft, hat eine Aktivierungsbariere von 27.4 kcal mol^{-1} und ist somit energetisch begünstingt. Die relativ größe Aktivierungsenergie zeigt gute Übereinstimmung mit der von T. Gust im ^{31}P-NMR beobachteten Spezies **4**, die kinetisch stabilere Zwischenstufe (s. oben).



Schema 3.3.5. Reaktion Schema berechnet mit B3LYP/6-31+G* Basissatz. Energien in Fett, freie Gibbsenergien in Klammern (in kcal/mol). a: monomolecular Übergangszustand, b: bimolecular Übergangszustand

Es ist literaturbekannt, dass Phosphinidene (in diesem Fall **5**) sehr schnell ohne energetisches Hindernis zu Diphosphenen (in unserem Fall **11b**) dimerisieren. Obwohl der alternativen Weg, der zur Bildung des Diphosphenes **11b** (Typ **6** in *Schema 3.3.5.*) führt, energetisch begünstigt ist, erweist sich **7** energetisch betrachtet stabiler als **11b**. Je stärker die Reaktion die zur Bildung von **7** führt, monomolekular ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Mechanismus über diesen Weg verläuft, bevor der Zusammenstoß von zwei Molekülen **5** zur Konkurrenzreaktion führt.

Verbindung **11b** (Typ **6** in *Schema 3.5.5.*) wurde röntgenkristallographisch untersucht (s. *Abbildung 3.3.6*). Wichtig ist noch zu erwähnen, dass durch theoretische Rechnungen keine Zwischenstufen festgestellt werden konnten, die eine direkte Insertion in die P-F Einfachbindung nahe legen.

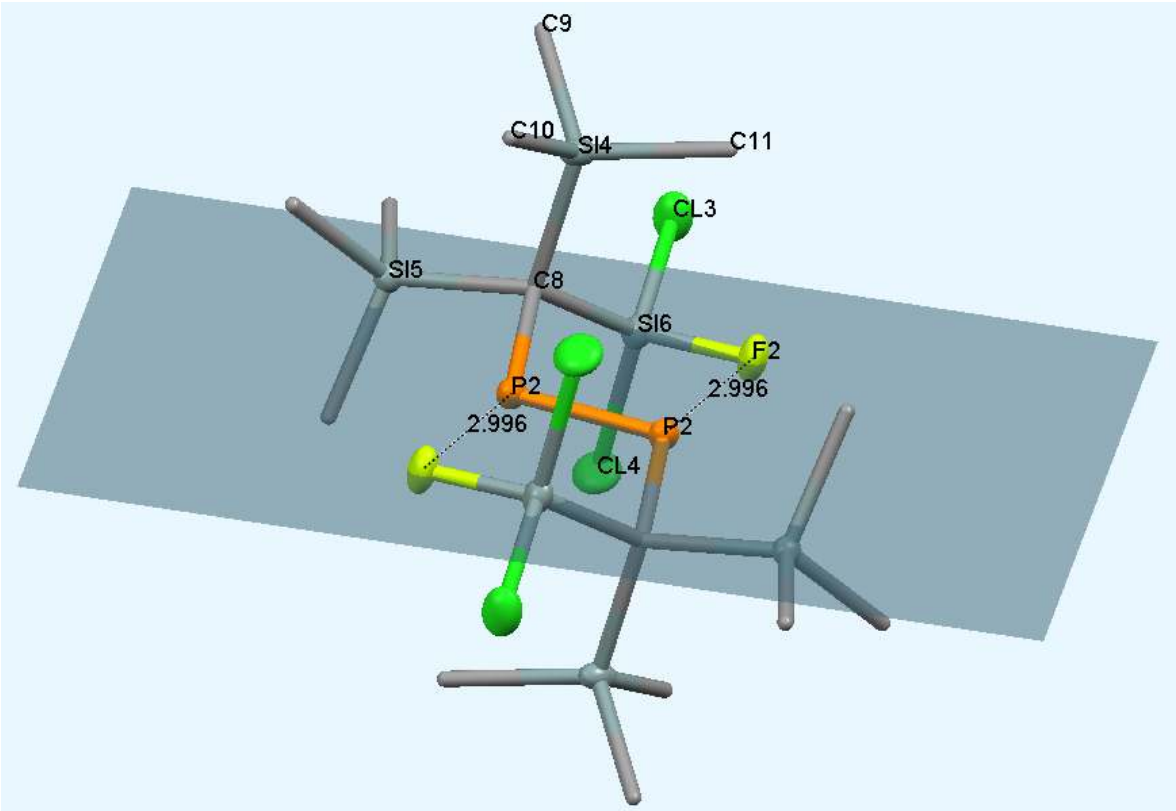


Abbildung 3.3.6 Röntgenstrukturanalyse von Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]diphosphen **(11b)** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Verbindung **11b** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von **11b** ist in *Abbildung 3.3.6* und das Packungsbild in *Abbildung 3.3.7* dargestellt.

In der berechnete Struktur von Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]diphosphen **(11b)** wurden die intramolekularen Abstände P...F (2.996 Å mit B3LYP/6-31+G) bestätigt. Die experimentellen Daten liegen mit P...F Abstand 3.007 Å sehr nah. Die Kohlenstoffatome, die direkt ans Phosphor gebunden sind, befinden sich sowohl in der

gemessenen als auch in der berechneten Struktur oberhalb bzw. unterhalb der Ebene, die die Atome F-Si...P=P...Si-F bilden.

Tabelle 3.3.6 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **11b**

Bindungslängen von 11b[Å]		**Bindungswinkel von 11b [°]**	
P(2)-C(8)	1.8855	**C(8)-P(2)-P(2)#2**	106.6
P(2)-P(2)#2	2.0423	**Si(6)-C(8)-P(2)**	112.2
Si(4)-C(8)	1.9422	**P(2)-C(8)-Si(4)**	107.4
Si(4)-C(10)	1.8684(11)	**Si(6)-C(8)-Si(5)**	111.6
Si(6)-F(2)	1.5824	**F(2)-Si(6)-Cl(4)**	104.1
Si(6)-C(8)	1.8307	**Cl(4)-Si(6)-Cl(3)**	107.1
Si(6)-Cl(4)	2.0375		

Die Koplanarität der oben erwähnten sechs Atome ruft, verglichen mit anderen literaturbekannten Diphosphenen[123,115-117], eine Verlängerung der P=P-Doppelbindung um fast 2 pm hervor. Beide Cl-Atome der „$SiCl_2F$“ Gruppe sind entspannter (Cl(4)-Si(6)-Cl(3) 107.1°) als in der gleiche Struktur mit $SiCl_3$ Substituenten von Andreas Zanin (Cl-Si-Cl 103.9°). Damit liegt der Winkel zwischen dem Wert von Methyltrichlorsilan (Cl-Si-Cl 108.6°) und dem von Tris(trimethylsilyl)(trichlorsilyl)methan (Cl-Si-Cl 103.9°)[124,125] (s. *Tabelle 3.3.6*).

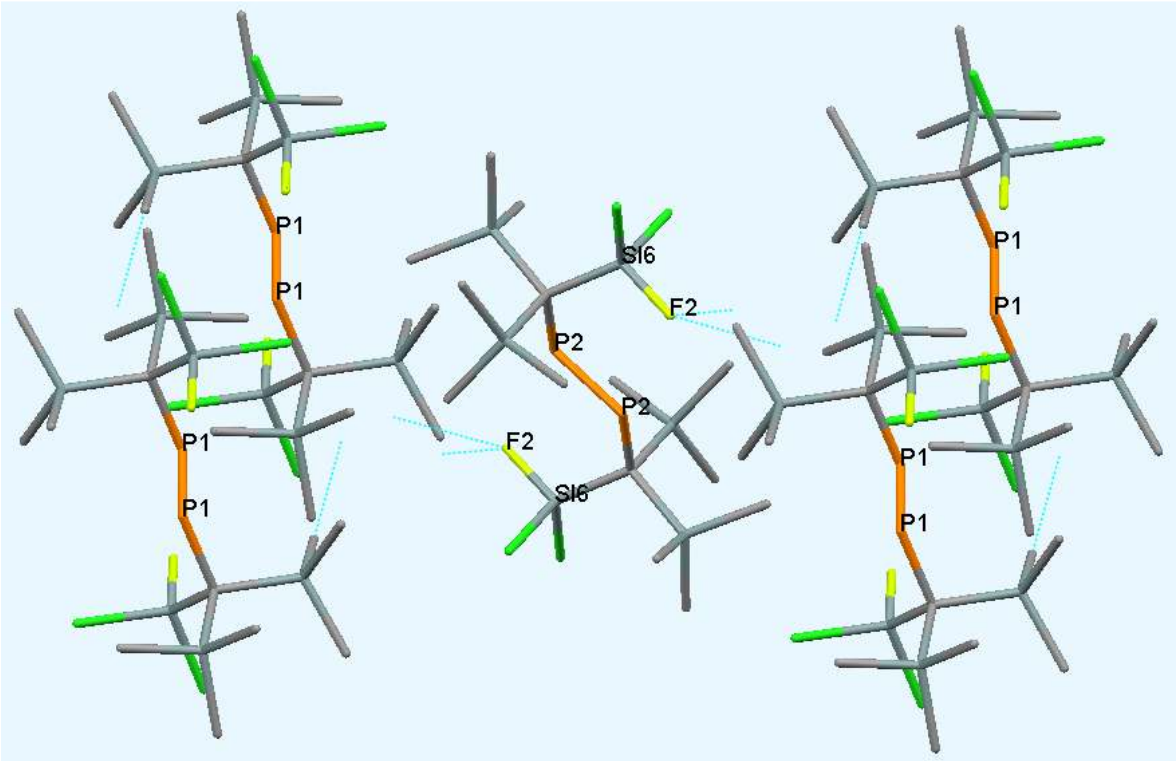


Abbildung 3.3.7 Packungsbild von
Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)methyl]diphosphen (**15a**) Triklines Kristallsystem

Aus der Betrachtung des Packungsbildes von **11b** werden Wasserstoffbrücken ersichtlich, einseits zwischen Fluoratomen und Wasserstoffatomen einer Methylgruppen eines benachbarten Moleküls, andererseits zwischen dem Kohlenstoffatom einer Methylgruppe und dem Proton einer anderen Methylgruppen eines benachbarten Moleküls. Die Abstände betragen F...H = 2.493 Å bzw. C...H = 2.864 Å und die entsprechenden Winkel < (F...H-C) , < (C...H-C) betragen 140.88° bzw. 168°.

Die NMR Daten unterstützen ebenfalls die vorliegende Struktur von Di[bis(trimethylsilyl)-(dichlorfluorsilyl)methyl]diphosphen (**11b**). Die gleichen Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit der Ausnahme des ^{29}Si-NMR Spektrum wurden auch von T. Gust erhalten. Die zwei Verschiebungen wurden anhand der Kopplungskonstante der ^{29}Si Kerne mit dem ^{19}F Kern zugeordnet. Die $\underline{Si}Cl_2F$ Gruppe tritt als Dublett bei -20.5 ppm auf, mit einer Kopplungskonstante $^{1}J(Si,F)$ von 340 Hz. Bei der $\underline{Si}Me_3$-Gruppe ist keine Kopplung mehr zu beobachten. Sie liegt als ein sehr breites Singulett bei 2.3 ppm. Es sind jeweils die X Teile des AX Systems, die eine sehr gute Übereinstimmung mit der von Selenadiphosphiran **31** aufweisen. In beiden Fällen liegen die Siliciumatome der $SiCl_2F$

Gruppe hochfeldverschoben bei -20.5 ppm **(11b)** bzw. bei -16.76 ppm **(31)**, während die $SiMe_3$-Gruppen im positiven Bereich liegen, bei +2.3 ppm **(11b)** bzw. bei +3.7 ppm **(31)**. Sowohl bei **11b** als auch bei **31** wurde eine große Kopplungskonstante $^1J(Si,F)$ von etwa 340 Hz gefunden. In Gegensatz zu **31** wo alle Kopplungen mit Phosphoratomen sichtbar sind, konnte bei **11b** keine Kopplung von ^{29}Si Kerne mit ^{31}P Kerne festgestellt werden.

3.3.2.2 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan mit Trimethyl-(trichlorsilyl)disilan

Die Reaktion zwischen *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9a** und Hexachlordisilan ist bereits literaturbekannt. Nichts desto trotz wurden, seit dem A. Zanin zuerst darüber berichtet hat, neue NMR Daten gesammelt. E. Seppälä gelang es bei Verwendung von Trimethyl(trichlorsilyl)german, ausreichende Mengen von Trichlorosilyl Derivat **10a** zu erzeugen, um ^{29}Si-Satelliten aufzulösen. Die außergewöhnlich große Kopplungskonstante $^1J(^{31}P, ^{29}Si) = \pm 243.4$ Hz war die Motivation eine DFT Rechnung für diese Verbindung durchzuführen. Die Berechnungen wurden mit Gaussian 03 durchgeführt (an der TU Graz – Dr. Alk Dransfeld und Dr. Michaela Flock). Es wurde eine Optimierung mit B3LYP/6-31G* Basissatz durchgeführt, die optimierte Geometrie wurde dann einer GIAO/BHandHLYP/B2 Rechnung unterworfen, um die Kopplungskonstanten zu berechnen: $^1J(^{31}P, ^{29}Si) = -368$ Hz, $^2J(^{31}P, ^{29}Si) = -28$ Hz, $^2J(^{31}P, ^{29}Si) = +32$ Hz.

Allerdings haben alle Experimente, die wir durchgeführt haben, gezeigt, dass eine Dimerisierung der Verbindung **10a** unvermeidbar ist. Wir konnten die Temperatur so niedrig halten, dass eine größere Konzentration an **12a** gebildet wurde. Erfahrungsgemäß, verschwinden **10a** und **12a** zugunsten des Diphosphenes **11a**. Aus der Reaktionsmischung konnten weder **10a** noch **12a** isoliert werden.

Zanin musste bei der Verwendung von Si_2Cl_6 erhitzen, mit $Me_3SiSiCl_3$ genügen bereits 25°C zur Umsetzung. Wir konnten eine ausreichende Menge an **12a** erhalten, die uns einen vollständigen ^{29}Si-NMR-Datensatz lieferte. Das Spektrum ist zusammen mit der vorgeschlagenen Zuordnung der Signale in der *Abbildung 3.3.8* dargestellt.

δ (^{29}Si) $^{n+1}$J(P,Si)/^{n}J(P,Si)

δ_1= 5.1 ppm 47.9 Hz / 9.5 Hz (d,d)

δ_2= 2.4 ppm 12 Hz / 8.7 Hz (d,d)

δ_3= 2.9 ppm 172 Hz / 10.1 Hz (d,d)

δ_4= -0.6 ppm 40.9 Hz / 24.1 Hz (d,d)

δ_5= 0.9 ppm 4.7 Hz / < 1Hz (d)

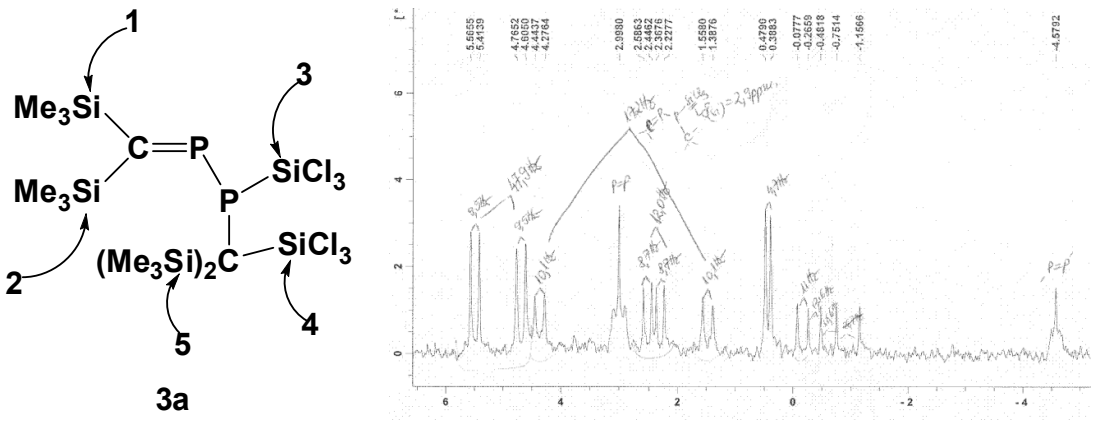


Abbildung 3.3.8 ^{29}Si-NMR Spektrum des Verbindung **12a**

Weitere Diskussion über die Reaktionsbedingungen, oder auch das Endprodukt **11a** sind nicht erforderlich, da die Reaktion mehrmals beschrieben wurde, und Verbindung **11a** schon bekannt ist.

Wir haben versucht die Trichlorsilyl-Gruppen der Diphosphene mit Alkoholen zu funktionalisieren. Die Reaktion von **11a** mit Methanol und Triethylamin unter Rückfluss verlief nicht selektiv, mit der Bildung von mehreren OH-substituierten asymmetrischen Diphosphenen. Es konnten drei Verbindungen identifiziert werden, allerdings konnte keine Ausagen über deren Struktur gemacht werden.(s. *Tabelle 3.3.7*)

Tabelle 3.3.7 ^{31}P-NMR des Reaktion von **11a** mit Methanol

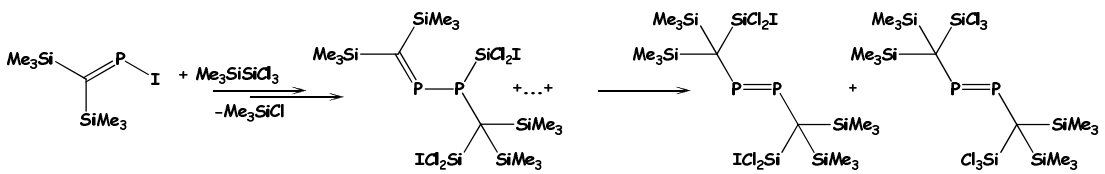
	Verbindung a	**Verb. b**	**Verb. c**
δ $^{31}P_A$ (ppm)	562.3	549.5	515.2
δ $^{31}P_B$ (ppm)	505.3	527.5	-
$^{1}J(P,P)$	612	608.8	-

Deren Verschiebung, und in dem Fall von Verbindungen a und b auch deren Kopplungskonstante P=P deuten daraufhin, das es um asymmetrische Diphosphene handelt. Es konnte allerdings keine Aussage gemacht werden, wie viele Cl-Atome durch OH-Gruppen ersetzt wurden.

3.3.2.3 Umsetzung von *P*-Iod-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan mit Trimethyl-(trichlorsilyl)disilan

Die Reaktion von *P*-Iod-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9c** mit Hexachlorodisilan wurde schon im AK du Mont untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass eine $Cl^-/SiCl_3^-$ Substitution stattgefunden hat, mit der Bildung des symmetrischen Diphosphenes **11a.** Weitere Silylierungen mit anderen Silylierungsmitteln wurden noch nicht durchgeführt.

Bei der erstmalige Umsetzung mit Trimethyl(trichlorsilyl)disilan als Silylierungsreagenz sollte die Frage beantwortet werden ob eine $SiCl_2$ Insertion in die P-I-Bindung möglich wäre. Nach einer Reaktionszeit von einer Woche unter Rückfluss in Pentan wurden die ersten NMR- Spektren aufgenommen. Als Hauptprodukt befand sich in der Reaktionslösung immer noch **9c** (das Ausgangsmaterial). Im Tieffeldbereich traten Signale fürs Zanische symmetrische Diphosphen **11a** (δ ^{31}P = + 579.6 ppm (s) das „$SiCl_3$“ Derivat) und noch ein weiteres symmetrisches Diphosphen **11c** (δ ^{31}P = + 581.1 ppm (s)) das „$SiCl_2I$“ Derivat) auf (s. *Schema 3.3.6*).



9c **12c** **11c** **11a**

Schema 3.3.6. Silylierung von *P*-Iod-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9c**

Für das asymmetrische Diphosphen **31** (δ^{31}P = 504.7 (d, ^{1}J(P,P) = 616 Hz), 569.1 (d, ^{1}J(P,P) = 616 Hz)) wurden ähnliche Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie beim asymmetrischen Diphosphen **15b** (δ^{31}P = 561.9 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 620.5 Hz), 502.5 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 620.5 Hz)) gemessen, in guter Übereinstimmung mit den Daten von E. Seppälä[96] für ihr im Kapitel 3.3.1 beschriebenes asymmetrisches Diphosphen (δ^{31}P = 501.9 (d, ^{1}J(P,P) = 616.3 Hz), 570.8 (d, ^{1}J(P,P) = 616.3 Hz)). Es handelt sich um ein asymmetrisches Diphosphen. Die eine Hälfte des Moleküls ist analog Verbindung **11a**, die andere Hälfte ist analog Verbindung **11c** aufgebaut. In dem selben Molekül liegen also sowohl $SiCl_3$- als auch $SiCl_2I$-Reste vor.

Für Verbindung **12c** wurden zwei Signale zugeordnet, ein Dublett bei tiefem Feld, welches dem C=<u>P</u> bei δ = + 399.6 ppm entspricht, und einem weiteren Dublett in höherem Feld, das dem σ^3, λ^3-P (C=P-<u>P</u>) entspricht. Die Kopplungskonstante beträgt 231 Hz und liegt in dem Bereich von P-P-Einfachbindungen.

Während bei Verwendung von Hexachlordisilan nur ein Reaktionsweg möglich ist, erscheint dies bei der Verwendung von Trichlortrimethyldisilan unter Bildung des symmetrischen Diphosphens **11a** (nach Zanin, durch Cl/$SiCl_3$ Substitution) nicht der Fall zu sein. Die Reaktion verlief nicht selektiv, es traten gleichzeitig sowohl Produkte der Cl/$SiCl_3$ Substitution als auch Produkte einer möglichen $SiCl_2$ Insertion in die P-I Bindung auf. Während die oben beschriebene Produkte in Analogie dem Zanischen Mechanismus zugeordnet werden konnten, ist eine Zuordnung für die folgenden Produkte nicht mehr möglich. Deren Intesitäten im ^{31}P-NMR lagen bei etwa 5-7% der gesamten Reaktionsprodukte: **a** (δ^{31}P = + 411 (C=<u>P</u>), J(P,P) = 242 Hz), -53.7 (C=P-$SiCl_2$-<u>P</u>) (d, J(P,P) = 242 Hz), **b** (δ^{31}P = -60.7 ppm , J(P,P) = 222 Hz), -117.9 (d, J(P,P) = 222 Hz), **c** (δ^{31}P = -89.0 ppm, J(P,P) = 165 Hz), -190.2 (d, J(P,P) = 165 Hz). Es könnte sich um Phosphasilirane oder –siletane handeln.

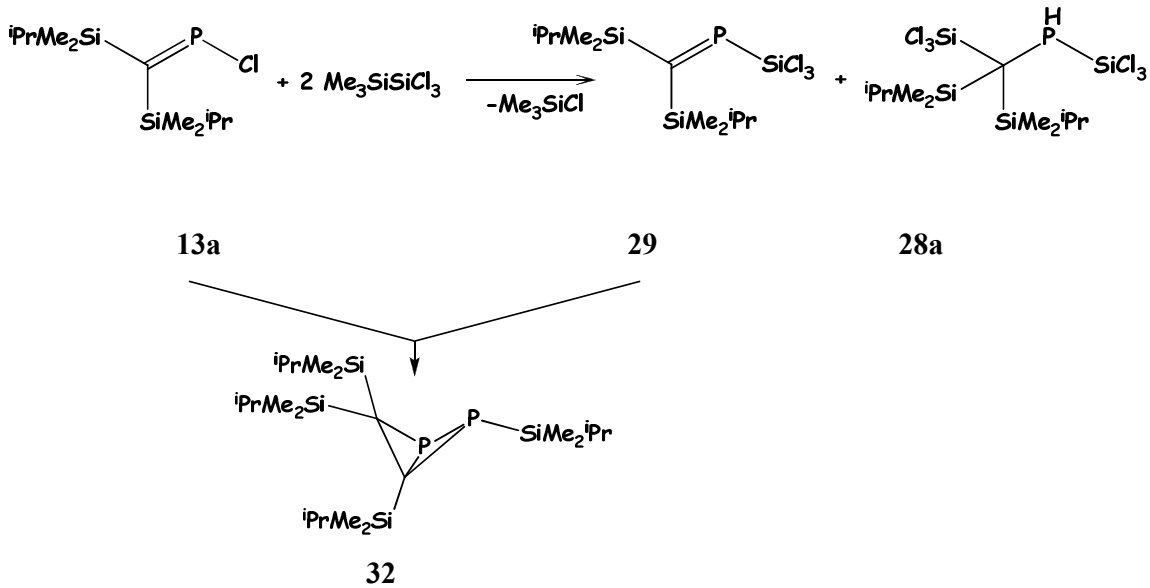
3.3.3 Umsetzung von *P*-Halogen-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]-phosphanen mit Trimethyl(trichlorsilyl)disilan

Wie bereits beschrieben wurde verläuft die Reaktion zwischen P-halogenierten Phosphaalkenen und Silylierungsmitteln mit der Bildung einiger Zwischenstufen, wobei die letzte sich zu einem zentrosymmetrischen Diphosphene umlagert. Um die $SiCl_3$-Umlagerung zu unterdrücken haben wird eine dritte Variation des Systems versucht, dabei das Ausgangsmaterial durch andere Ausgangsmaterialien mit sperrigere Siliciumresten am Kohlenstoff ersetzt: $^{i}PrMe_2Si$ (**13a**, X = Cl, **13b**, X = F, **13c**, X = I, **13d**, X = CN als Pseudohalogen). Durch diese Variation (R = ^{i}Pr), haben wir erwartet, dass die sperrigeren Reste am Silicium (^{i}Pr Reste sind sperriger als Ph-Reste) die 1,3-Silatropie besser hemmen können.

3.3.3.1 Umsetzung von *P*-Chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Die Reaktion zwischen *P*-Chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** und Trimethyl(trichlorsilyl)german ist bereits von E. Seppälä in Kooperation mit D. Bugnariu untersucht worden. In deren Dissertationen[96,121] sind die Produkte **29** und **28a** anhand der ^{31}P-NMR Spektroskopie beschrieben worden.

Die Durchführung der Reaktion mit Trichlortrimethyldisilan **1** als Silylierungsmittel ist vollständig in den *Kapitel 5.6.1* beschrieben. Zum ersten Mal konnte ein vollständiger ^{29}Si-NMR Datensatz von der Spezies **29** erhalten werden, der gleichzeitig auch die außergewöhnliche, bisher nur im ^{31}P-NMR beobachtete Kopplung $^{1}J(P,Si)$ = 248.4 Hz bestätigt hat.



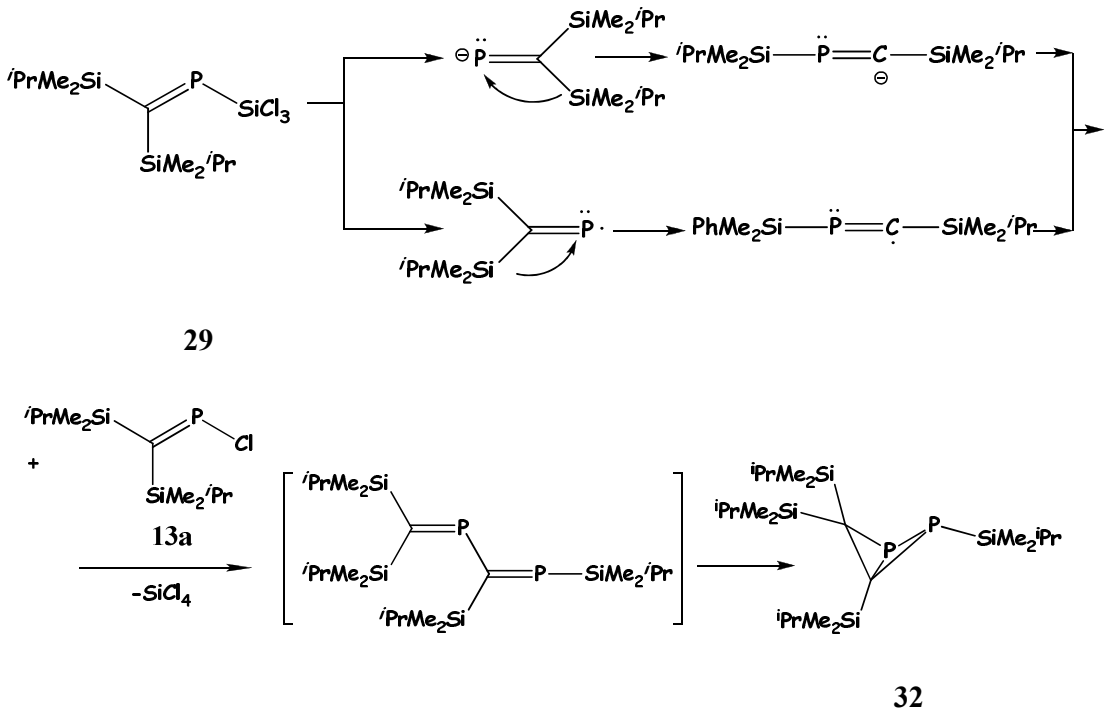
Schema 3.3.7. Silylierung von *P*-Chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a**

Beide Si-Atome der $SiMe_2{}^iPr$ Gruppen spalten durch die Kopplung mit dem Phosphoratom C=P jeweils zu einem Dublett auf. Die cis-trans-Isomerie der C=P-Doppelbindung im *P*-Trichlorsilyl-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **29** führt im ^{29}Si-NMR zu unterschiedlichen Signalen der *cis*- und *trans*-Silylgruppen[126] . Als *cis*-Gruppe wurde die $SiMe_2{}^iPr$ Gruppe betrachtet die, auf der gleichen Seite wie die $SiCl_3$ Gruppe am Phosphor liegt. In dem ^{29}Si-NMR ruft sie auch die größere Kopplungskonstante $^2J(^{31}P, ^{29}Si)$ = 32.28 Hz hervor. Mit δ_1 = 7.9 ppm wurde das Signal im Vergleich zur *cis*-Si des Ausgangsmaterials **13a** (δ_{cis} = 2.6 ppm, $^2J(^{31}P, ^{29}Si)$ = 39.9 Hz) um etwas 5 ppm Tieffeld verschoben. Das *trans*-Si ist weniger beeinflußt. Lediglich die Kopplungskonstante vergrößert sich, aber es sind keine sichtbare Änderungen in den Verschiebungen zu beobachten: δ_2 = 1.9 ppm, $^2J(^{31}P, ^{29}Si)$ = 11.4 Hz (*trans*-Si des Ausgangsmaterials **13a** δ_{trans} = 1.9 ppm, $^2J(^{31}P, ^{29}Si)$ = 4.3 Hz)). Im ^{31}P-NMR konnten nur die größeren Kopplungskonstanten mit $^1J(P,Si)$ = 249.2 Hz und $^2J(P,Si)$ = 32.3 Hz wieder gefunden werden. Auch das ^{31}P-NMR Signal (δ = 377.2 ppm) ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial **13a** ($\delta^{31}P$ = 344.1 ppm) Tieffeld verschoben.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Insertionen von Carbenanalogen in P-Cl – Bindungen. Zum Vergleich wurde das P-Chlorophosphaalken **13a** auch mit dem Arduengo-Carben[127,128] 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl-imidazol-2-yliden **33** zur Reaktion gebracht

(beschrieben in *Kapitel 5.5.7*). Bei der Reaktion zwischen **33** und **13a** in Toluol wurde das Addukt **34** (δ^{31}P= 321 ppm) beobachtet. Die chemische Verschiebung in ^{31}P-NMR deutete darauf hin, dass die C=P-Doppelbindung intakt geblieben ist. Die entstandene Verbindung **34** konnte weder durch Kristallisation noch Destillation aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Anhand der ^{1}H-NMR Spektroskopie konnte die gleichzeitige Entstehung der Imidazoliumsalz **35** als Nebenprodukt bestätigt werden. Die längere Reaktionszeit zu beobachtende dunkle Farbe und die Konsistenz der Reaktionslösung deuten daraufhin, dass eine Polymerisation des Carbens stattgefunden hat[128].

Besonders interessant bei dem Trichlorsilylphosphaalken-Derivat **29** ist eine Folgereaktion mit unreagiertem **13a** und entstandenem **29** als Ausgangsmaterialien. Es bildete sich, unter gleichzeitiger Eliminierung von $SiCl_4$ (s. *Schema 3.3.7* und *Schema 3.3.8*), ein Bizyklus, der, nach seinem AM-Muster im ^{31}P-NMR-Spektrum zu schließen, zwei verschiedene P-Atome enthält.



Schema 3.3.8 Vorgeschlagene Reaktionsmeschanismus für die Entstehung von Bizyklus **32**

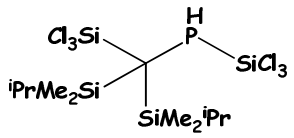
E. Niecke et al. haben ein Produkt vollständig charakterisert, welches der Verbindung **32** sehr ähnlich scheint. Es handelte sich um eine Reaktion zwischen **9a** und einem Diazasilastanetidin. Das Stannylen schiebt sich in den P-Cl Einfachbindung, dabei wird

eine sehr große Kopplungskonstante $^1J(P,Sn)$[1884.9 Hz und 1972.5 Hz (117Sn/119Sn)][129] beobachtet. Kopplungskonstanten in dieser Größenordnung wurden bislang als Indiz für eine Sn-P-π-Bindungen angesehen[130], treten aber auch bei Komplexen von Zinntetrahalogeniden mit tertiären Phosphanen auf. Diese große (Sn,P)-Kopplungskonstante erscheint im Übereinstimmung mit unserer (Si,P)-Kopplungskonstante von 248.4 Hz. Die entstandene Zwischenstufe (P-Sn Derivat) reagierte mit dem Chlorophosphaalken unter Bildung des Bizyklus von Niecke[129], analog **32**, jedoch mit $SiMe_3$-Resten (^{31}P NMR in C_6D_6 zeigte δ= -120.2 ppm (d), -160.2 ppm (d), $^1J(P,P)$= 240.9 Hz)[129] statt $SiMe_2{}^iPr$-Gruppen (**32**). Unsere gemessenen chemischen Verschiebungen (^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6): δ= -117.0 ppm (d), -129 ppm (d), $^1J(P,P)$= 189 Hz) sind vergleichbar, nur die Kopplungskonstante ist viel kleiner. Das sollte nicht den Fall sein, wenn nur ein ^{i}Pr Gruppe geändert wurde.

Verbindung **32** aus der *Schema 3.5.8* wurde nicht weiter isoliert, denn innerhalb von zwei Monaten fand eine weitere Folgereaktion (vermutlich handelte es sich um eine Art von Dimerisierung) statt. Nur anhand der NMR Daten konnten keine Aussagen über das Produkt dieser „Polymerisation“ gemacht werden. Es zeigte im ^{31}P-NMR Spektrum drei Dubletts von Dubletts, die typisch für AMX Systeme sind: δ_A = 184.7 ppm (d,d), $^1J(P_A,P_M)$ = 149 Hz, $^2J(P_A,P_X)$ = 111.9 Hz, $^1J(P_A,H)$ = 14.7 Hz, δ_M = 28.3 ppm (d,d), $^1J(P_A,P_M)$ = 149 Hz, $J(P_M,P_X)$ = 141.5 Hz, δ_X = -55.9 ppm (d,d), $^2J(P_A,P_X)$ = 111.9 Hz, $J(P_M,P_X)$ = 141.5 Hz. Eines der Signale zeigt eine Kopplung mit Protonen $^1J(P_A,H)$ = 14.7 Hz. Womöglich handelte es sich um einen weiteren Bizyklus, mit drei chemisch nicht identischen P-Kernen, wobei sich einer neben einer CH-Gruppe befindet. Es ist uns nicht gelungen aus der NMR-Probe diese Verbindung zu isolieren.

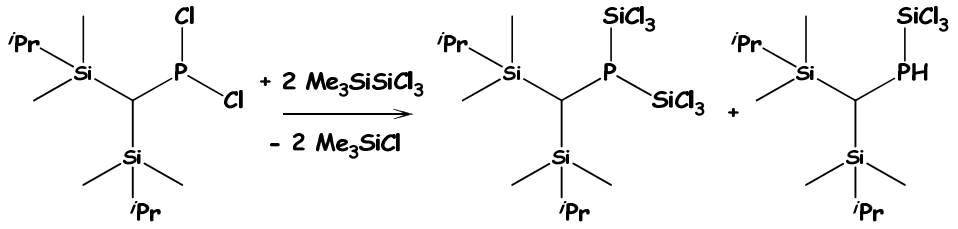
Umsetzung von Bis(isopropyldimethyl)methyl-dichlorphosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Bei der Reaktion von P-Chlor-[bis(dimethyl*iso*propylsilyl)methylen]phosphan **13a** mit Trichlortrimethyldisilan **1** wurde ein Nebenprodukt beobachtet, das anhand der chemischen Verschiebung und $^1J(P,Si)$-Kopplungskonstante einer Produkt **28a** der $HSiCl_3$-Addition an **29** zugeordnet wurde (s. *Tabelle 3.3.3*).



28a

Es sollte durch eine Silylierungsreaktion getestet werden, ob die Hydrolyse mit der Bildung der Verbindung **28b** (Isomer zu **28a**) abläuft.



36 **28b** **28c**

Schema 3.3.9. Silylierung von Bis(*iso*propyldimethyl)methyl-dichlorphosphan **36**

Um diesen Reaktionsweg auszuschließen, wurde eine Reaktion durchgeführt mit den entsprechenden Phosphaalkenen als Ausgangsmaterial. Bei der Silylierungsreaktion von Bis(*iso*propyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan **36** wurden zwei Produkte identifiziert: ein Hauptprodukt **28b** und ein Nebenprodukt **28c**, dessen Intensitäten im ^{31}P-NMR im Verhältnis 100 : 4 vorlagen. Verbindung **28a** wurde nicht als Produkt dieser Reaktion beobachtet. Obwohl keine Isolierung der Verbindung **28b** versucht wurde, unterstützten die NMR-spektroskopischen Daten die vorgeschlagene Struktur. Das ^{31}P-NMR zeigt ein Singulett bei δ = -80.05 ppm mit ^{29}Si Satelliten $^{1}J(P,Si)$ = 86.8 Hz und ^{13}C Satelliten $^{1}J(P,C)$ = 40.31 Hz. Betragsmäßig, passen die $^{1}J(P,Si)$ und $^{1}J(P,C)$ in dem Bereich von einfachen P-Si- und P-C-Bindungen. Gleichzeitig erfolgte aber eine teilweise Hydrolyse von **28b** mit der Bildung einer „P-H“ Verbindung **28c** mit δ = -124.5 ppm. Ein P,H-gekoppelt gemessenes Spektrum zeigt einen Dublett, dem eine Kopplungskonstante $^{1}J_{P,H}$ = 196.6 Hz entspricht. Die kleine Intensität des Signals erlaubte keine weitere Kopplungen mit ^{1}H-Kerne aufzulösen. Daher wurde $^{2}J_{P,H}$ ohne Betrag und 196.6 Hz als Summe der zwei $|^{2}J_{P,H} + {}^{1}J_{P,H}|$ betrachtet. Es konnten ^{29}Si Satelliten $^{1}J(P,Si)$ = 86.1 Hz beobachtet werden, was dafür spricht, dass sich am P immer noch eine $SiCl_3$ Gruppe befand. Es konnte durch diesen Versuch bewiesen werden, dass keine von den beiden Verbindungen **28b** oder **28c** identisch mit dem Verbindung **28a** ist.

3.3.3.2 Umsetzung von *P*-Fluor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Wie auch in dem Fall von der Reaktion von $Tms_2C{=}P\text{-}F$ (**9b**) mit Hexachlordisilan, findet hier Halogenaustauch statt.

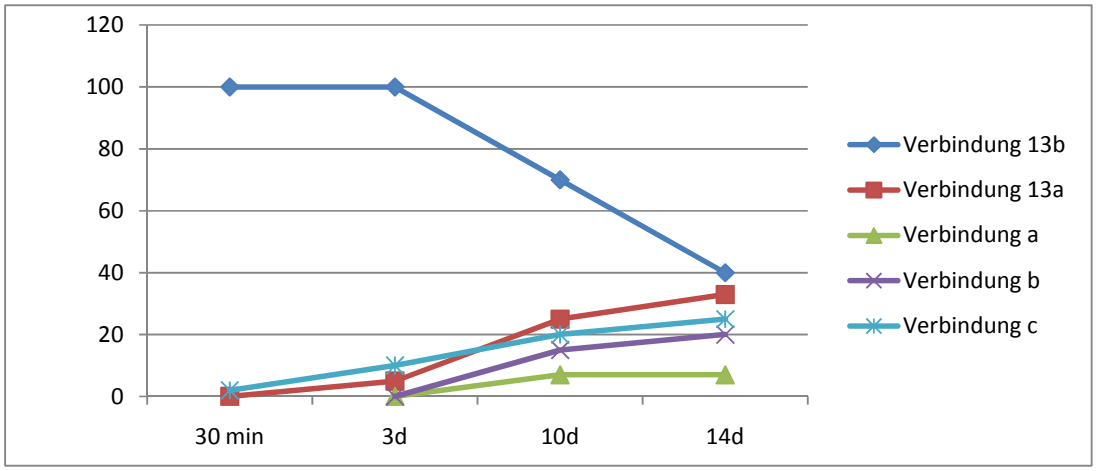


Diagramm 3.3.2 Reaktionsverlauf-Halogenaustausch zwischen Verbindungen **13b** und **1**

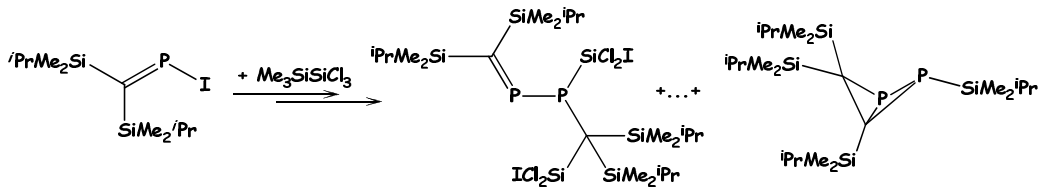
Nach 14 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, da das Ziel des Experiments ein anderes war als einen Halogenaustausch zu beobachten. Im *Diagramm 3.3.2* wurde der Reaktionsverlauf über einen Zeitraum von 2 Wochen dargestellt. Es wurden auch weitere Signale durch ^{31}P-NMR-Spektroskopie beobachtet. Die chemische Verschiebung für Verbindung a (δ= 380.8 ppm (s)) liegt im Bereich von Phosphaalkenen und könnte der $C{=}P\text{-}SiCl_3$ Verbindung zugeordnet werden. Leider waren aber keine ^{29}Si-Satelliten zu sehen. Verbindung **c** [δ = 267-272 ppm N(äußerer Abstand) = 1167 Hz], könnte einer Verbindung mit der Einheit $CH\text{-}\underline{P}F_2$ entsprechen. Über Verbindung **b** (δ= 454.4 ppm(s)) konnten keine Aussagen gemacht werden.

3.3.3.3 Umsetzung von *P*-Iod-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Die Reaktion mit *P*-Iod-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan als Edukt führte zu keinem Diphosphen. Statt dessen wurden andere Produkte identifiziert (s. *Schema 3.3.10*).

Eine sehr interessante Verbindung stellt **37** dar. Die Verschiebungen für die Phosphoratome an der Doppelbindung $C{=}\underline{P}$ liegen sehr nah beieinander: +399 ppm ((d) $C{=}\underline{P}\text{-}P$ / 314 Hz),

+399 ppm ((d) C=P-P / 311.2 Hz) und + 372 ppm ((d) C=P-P / 292 Hz). Die Kopplungskonstanten weisen Werte im Bereich der P-P-Einfachbindung auf. Die σ^3, λ^3 P-Atome kommen in höherem Feld bei + 51.0 ppm ((d) C=P-P / 314 Hz), + 37.7 ppm ((d) C=P-P / 311.2 Hz), bzw. + 80.0 ppm ((d) C=P-P / 292.0 Hz) vor. Die drei Verbindungen weisen eine bestimmte Isomerie auf, die auch im *Abbildung 3.3.5* für Verbindungen **12b** beschrieben wurde. Es handelt sich vermutlich um Rotamere. Was in diesem Fall noch fehlen würde ist die Kopplung von ^{31}P-Kerne mit weiteren NMR-aktiven Kernen. Es ist also schwer zu sagen, ob eine intramolekulare Wechselwirkung P...I stattgefunden hat oder nicht.



13c **37** **32**

Schema 3.3.10. Silylierung von *P*-Iod-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13c**

Es wurde kein NMR-Hinweis auf R_2C=P-$SiCl_2I$ gefunden. Die Reaktion verlief auch nicht mit der Bildung von Diphosphen. Nach längerer Reaktionszeit wurde erneut die bicyclische Verbindung **32** im ^{31}P-NMR nachgewiesen. Dessen NMR-Daten wurden im Kapitel 3.3.3.1 diskutiert (δ= -117.0 ppm (d), -129 ppm (d), ^{1}J(P,P)= 189 Hz).

3.3.3.4 Umsetzung von *P*-Cyano-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

Es sollte herausgefunden werden, ob ein Pseudohalogen wie zum Beispiel CN auch eine $SiCl_2$ Insertion in den P-CN Bindung ermöglicht. Es wurde dann die Reaktion zwischen *P*-Cyano-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13d** und Trichlortrimethyldisilan **1** bei RT durchgeführt. Die Reaktion verläuft nicht selektiv, bei RT bildet sich Verbindung **38** als Hauptprodukt δ [^{31}P] = 383.8 ppm (s). Die Durchführung, einmal bei Raumtemperatur und einmal bei 60 °C, ist vollständig im *Kapitel 5.6.3.4* dargestellt.

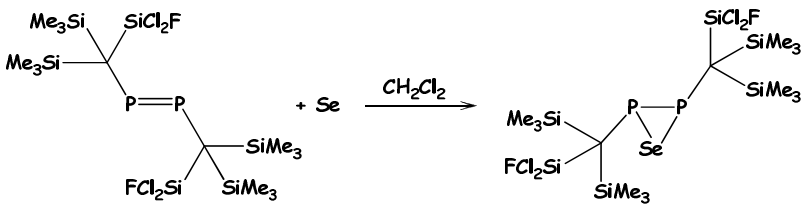
Das Insertionsprodukt **38** wird beim Erhitzen in Hexan innerhalb eines Tages völlig zerstört. Das Hauptprodukt, das sich beim Refluxieren in Hexan bildet, weist im ^{31}P-NMR Signale bei 358.7 / 358.1 ppm auf, konnte aus der Reaktionsmischung jedoch nicht mehr

isoliert werden. Die zwei sehr dicht beieinander liegenden Singuletts nehmen mit fortschreitender Reaktionszeit gleichzeitig an Intensität zu. Die Substanzen konnten aber nicht isoliert werden.

3.4 Darstellung von Di[bis(trimethylsilyl)-(dichlorfluorsilyl)methyl]selenadiphosphiran 31

Verschiedenartige Chalkogendiphosphirane $(TsiP)_2S$[131], $(2,4,6\text{-t-}Bu_3C_6H_2P)_2S$[132], $(2,4,6\text{-t-}Bu_3C_6H_2P)_2Se$[123], $(t\text{-}BuP)_2S$, $(t\text{-}BuP)_2Se$[133] und $(t\text{-}BuP)_2Te$[134] sind bereits literaturbekannt. Sie wurden zum Teil durch Reaktionen von Diphosphene mit schweren Chalkogenen hergestellt. Als eine Methode zur Funktionalisierung von Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)methyl]-diphosphen wurde die Reaktion mit Selen (Pulver) gewählt.

A. Zanin hatte in seiner Dissertation eine vollständige Reihe an Chalkogendiphosphiranen (X = S, Se, Te) hergestellt, allerdings mit Tsi* Resten am Phosphor (Tsi* = $C(SiCl_3)(SiMe_3)_2$). Im Gegensatz zu anderen Reaktionen von Diphosphenen mit Chalkogenenen, ergaben die Reaktionen mit Selen höhere Ausbeute und Qualität. Die Reaktion läuft in einem stoechiometrischen Verhältniss von 1:1 ab und führt zur Bildung von Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]selenadiphosphiran **31** (s. *Schema 3.4.1*). Das Selenadiphosphiran konnte durch gesamte Spektroskopie vollständig charakterisiert werden.



11b **31**

Schema 3.4.1 Darstellung von Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)methyl]selena-diphosphiran **31**

Die Zusammensetzung von **31** konnte durch korrekte Elementaranalyse sowie durch das aufgenommenen Massenspektrum bestätigt werden. Das EI Massenspektrum zeigt eine sehr

charakteristische Isotopenverteilung für die Molekülionen {$[M]^+$, *m/z* = 692}, {$[M\text{-}CH_3]^+$, *m/z* = 677} und {$[M\text{-}Cl]^+$, *m/z* = 657}. In *Abb. 3.4.1* wurde als Vergleich ein Ausschnitt aus der Massenspektrum und die berechnete Isotopenverteilung dargestellt.

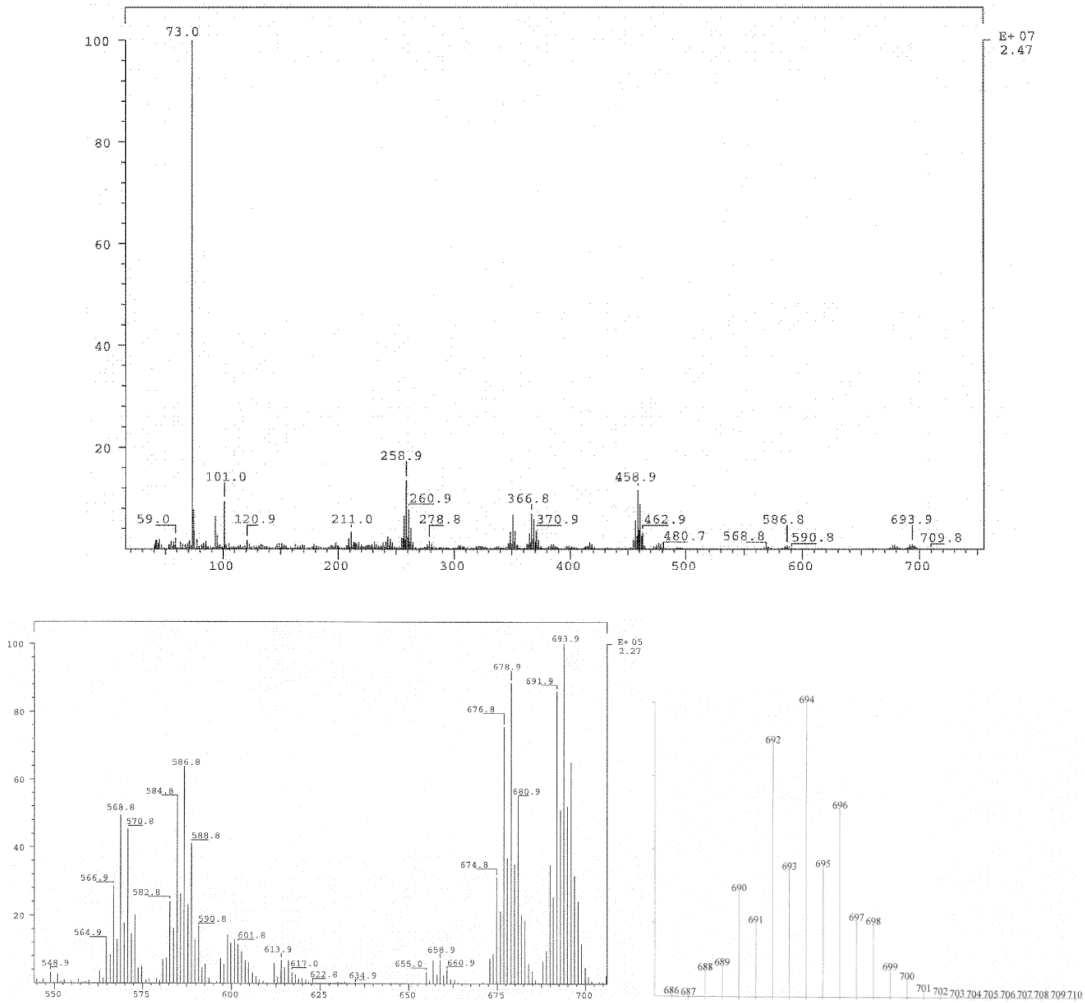
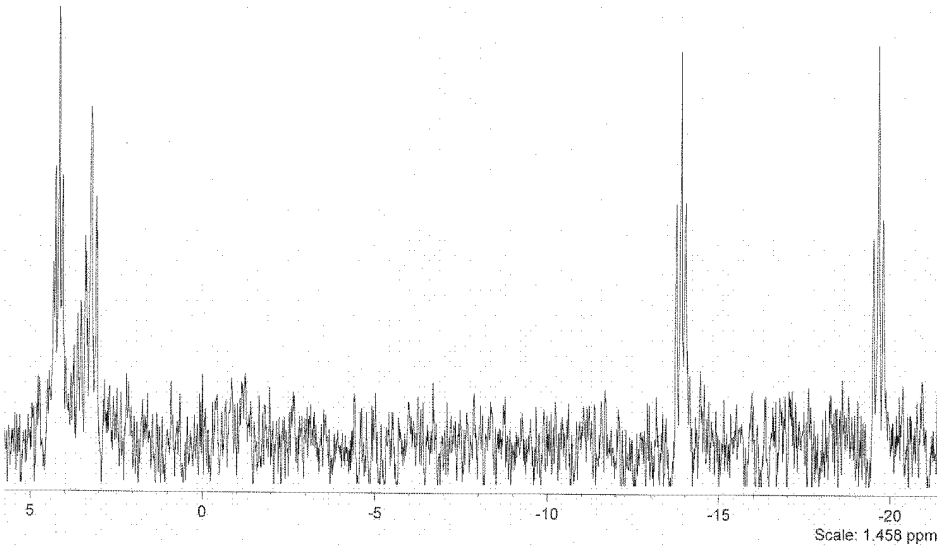


Abbildung 3.4.1 Gesamte Massenspektrum der Verbindung Di[bis(trimethylsilyl)-(dichlorfluorsilyl)-methyl]selenadiphosphiran **31** (oben), experimentellen Isotopenverteilung der Molekülion (unten links) und die berechnete Isotopenverteilung (unten rechts)

Einen weiteren Beweis für das Vorliegen der Verbindung **31** brachten die mittels NMR aufgenommene Spektren. Ein Triplettsignal in ^{77}Se-NMR bei einer chemischen Verschiebung von -193.0 ppm zeigte die Bildung eines Selenadiphosphiran. Die Verbindung **31** zeigt im ^{31}P-NMR Spektrum drei Linien eines AA'XX' –Spinsystems (δ (^{31}P) = -63.01 ppm („t", (AA'XX'), N = $|J_{AX}+J_{AX'}|$ = 56.95 Hz, Se$\underline{P}_2$). Erwartungsgemäß

weist die Kopplungskonstante J(P,Se) mit 140 Hz sowohl in ^{77}Se- als auch in ^{31}P-NMR den gleichen Betrag auf. Das gleiche Muster wurde auch im ^{19}F NMR (δ (^{19}F)= -95.39 ppm („t", (AA'XX'), N(äußere Abstand) = $|J_{AX}+J_{AX'}|$ = 56.9 Hz, $SiCl_2\underline{F}$) beobachtet. Die ^{31}P-NMR Verschiebung liegt im Bereich der Selenadiphosphirane[115].

In dem Fall von ^{29}Si-NMR wurden zwei Paare an Dubletts von *pseudo*-Tripletts gefunden. Deren Zuordnung erfolgte anhand der Größe der Kopplungskonstante mit dem Fluor: ^{1}J(F,Si) = 343 Hz für $\underline{Si}Cl_2F$ und ^{3}J(F,Si) = 56 Hz für $\underline{Si}Me_3$. Dem entsprechend liegen die Rezonanzen bei δ (^{29}Si)= -16.76 ppm ($\underline{Si}Cl_2F$), bzw. δ (^{29}Si)= + 3.7 ppm ($\underline{Si}Me_3$). Die Kopplung mit dem ^{31}P-Kern beträgt 16 Hz für $\underline{Si}Cl_2F$, bzw. 14 Hz für $\underline{Si}Me_3$, das entspricht betragsmäßig einer ^{2}J(P,Si)-Kopplung. Das Spektrum ist in der *Abbildung 3.4.2* dargestellt.



Abildung 3.4.2 ^{29}Si-NMR Spektrum von **31** (^{29}Si: 79.6 MHz; Lösungsmittel $CDCl_3$).

In dem ^{13}C-NMR Spektrum tauchen die Trimethylsilylgruppen als Diastereotope auf. Es wurde kein Signal gefunden das einem quaternären Kohlenstoff entsprechen würde. Infolge der Kopplung der einzelnen Kohlenstoffatome mit den beiden magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkernen, treten *pseudo*-Tripplets auf, jeweils X Teile von AA'X-Systemen. Die zwei unterschiedlichen Methylkohlenstoffe liegen bei einer chemischen Verschiebung von δ (^{13}C) = 2.6 ppm bzw. 3.3 ppm mit einem Linienabstand von 5.8 bzw. 9.6 Hz. Ebenso wurden im ^{1}H-NMR zwei Singulettsignale gefunden δ (^{1}H) = 0.37 ppm und 0.3 ppm, die als Folge eines diastereotopen Verhaltens entstanden sind.

Gleich nach dem Filtrieren wurde ein Teil des Lösungsmittel abgezogen und bei - 20°C im Tiefkühlschrank auskristallisiert. Die farblosen Nadeln wurden röntgenspektroskopisch untersucht.

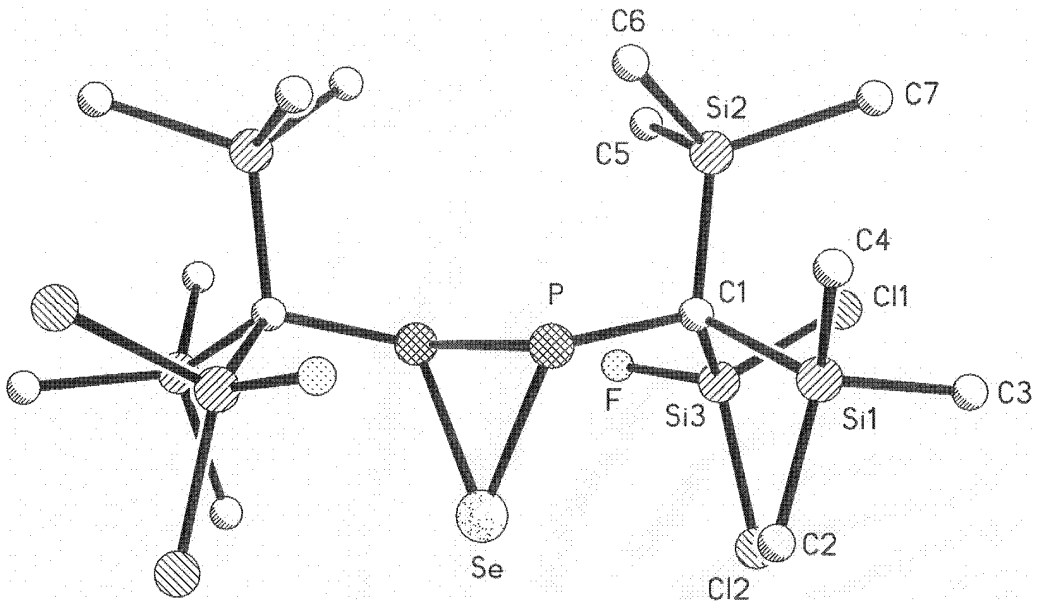


Abbildung 3.4.3 Strukturbild von Selenadiphosphiran **31**

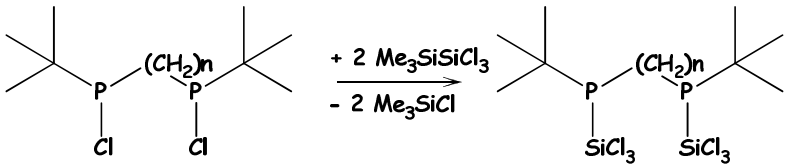
Es stellte sich heraus, dass die Siliciumatome gleichzeitig auf zwei Positionen liegen könnten. In diesem Fall konnten keine vollständigen Daten des Kristalls erhalten werden. Aus diesem Grund sind hier keine Angaben über Bindungslängen und Bindungswinkeln gemacht. Nichts desto trotz konnte eine graphische Darstellung des Moleküls erzeugt werden (s. *Abb 3.4.3*).

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt Reaktionen von 1,1,1-Trichloro-2,2,2-trimethyldisilan (**1**) als Reagenz zur Übertragung von Dichlorsilylen- oder Trichlorsilylanion- Einheiten auf verschiedene phosphorhaltige Substrate vor. Sie ist in zwei Teile gegliedert. Der ersten Teil befasst sich mit den Silylierungen von verschiedenen alkanverbrückten Chlorphosphanen und der zweite Teil berichtet über Reaktionen von P-substituierten Phosphaalkenen.

Teil I

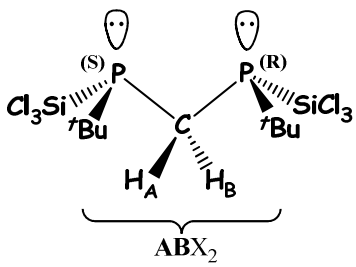
1 erweist sich als geeignetes Reagenz zur Bildung neuer zweizähniger Trichlorsilylphosphane **6b**, **7b** aus der entsprechenden Chlorphosphanen **6a**, **7a**. Die Herstellungsmethoden und vollständige NMR-Datensätze von neuen P-Trichlorosilyl und -Trichlorogermyl Derivate wurden im *Kapitel 5.4* dargestellt.



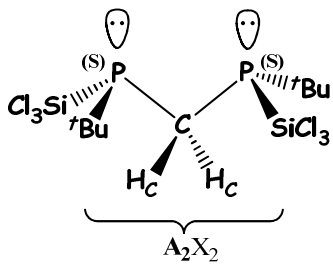
7a (n=1) **7b (n=1)**
6a (n=2) **6b (n=2)**

In dem Fall von Bis[(*tert*butyl)(trichlorsilyl)phosphino]methan **7b** konnten zwei Isomere durch NMR Spektroskopie identifiziert werden. Wie beim Ausgangsmaterial auch, liegen 2 Isomere vor, die in Mischung von 1:1.5 vorkommen. Eine Trennung der zwei Isomeren ist nicht möglich gewesen. Die spektroskopischen Daten wurden anhand der ^{1}H-NMR Signale der CH_2 Gruppe zugeordnet: die *meso*-Form ergibt den ABX_2 – Spektrentyp, beim Enantiomerenpaar tritt hingegen ein A_2B_2 – Muster auf.

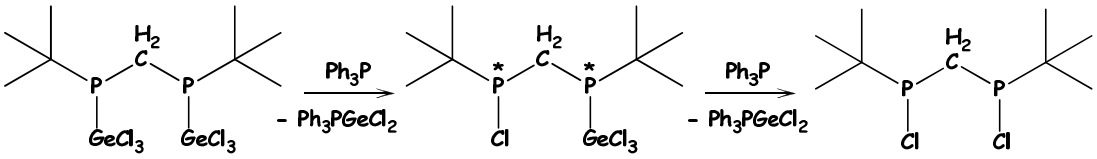
"meso"
RS,SR



"chiral"
RR,SS



Es konnte mit **7a** keine 1:1 Umsetzung festgestellt werden, sondern nur den 1:2 Produkt , das zweifachsubstituierte **7b**. Analog reagierte 1,2-Bis(chloro*tert*butylphosphino)ethan **6a** zu der entsprechende 1,2-Bis(trichlorosilyl*tert*butylphosphino)ethan **6b**. Es konnte erneut keine 1:1 Umsetzung festgestellt werden, sondern nur die 1:2 Substitutionsreaktion. Um ein mono-substituiertes Derivat zumindest NMR-Spektroskopisch zu charakterisieren, wurde die verwandte Umsetzung von **7a** mit $GeCl_2$·Dioxan untersucht. Auch in diesem Fall läuft der zweiter Reaktionsschritt so rasch ab, daß das 1:1 Produkt nicht beobachtet wird. Es gelingt aber durch α-Eliminierung an **7c** mit Triphenylphosphin die unsymmetrische Verbindung **7e** als *threo*/*erythro* – Isomerenpaar NMR spektroskopisch zuverlässig zu charakterisieren.



7c **7e** **7a**

Es wurde vermutet der ersten Schritt der Reaktion würde schneller ablaufen als der zweite. Das ist auch den Fall gewesen und das 1:1 Produkt **7e** konnte spektroskopisch identifiziert werden. Die Bildung von einem Gemisch von zwei Enantiomeren wurde beobachtet. Die Verbindung **7e** lag als „*threo*"- und „*erythro*"-Form vor. Die Reaktion verlief innerhalb eines Tages mit der Bildung von **7a**.

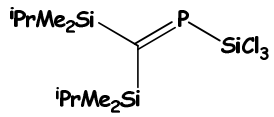
Teil II

Einen weiteren Teil der Untersuchungen zum Silylen/Silyltransfer bildeten die Umsetzungen von $Me_3SiSiCl_3$ mit P-substituierten Phosphaalkenen. Die zu klärenden Fragen waren:

- ✓ Treten bei reduktiven Silylierungen von P-Halogen-phosphaalkenen „per-silylierte" Phosphaalkenen auf?
- ✓ Lassen sich langlebige „per-silylierte" Phosphaalkene erzeugen?
- ✓ Handelt es sich um $SiCl_2$-Insertionen oder um $SiCl_3$-Gruppen Übertragungen?

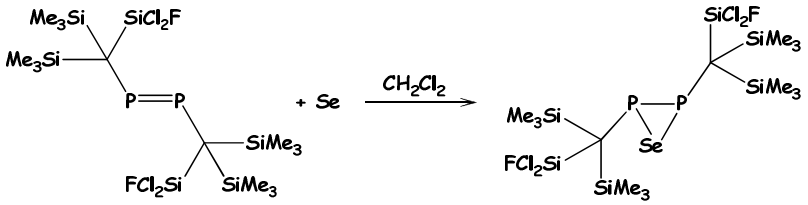
Dann wurden drei experimentellen Variationen durchgeführt:

1. Als Silylierungsmittel wurde eine mildere Lewis Säure als Si_2Cl_6, das $Me_3SiSiCl_3$ (**1**) gewählt. **1** erweist sich als Silylierungsmittel für P-Halogenophosphaalkene dem Hexachlordisilan überlegen. Die erhöhte Reaktivität auch vergliechen mit $Me_3GeSiCl_3$, gestattet mildere Reaktionsbedingungen, was die NMR-spektroskopische Charakterisierung von P-Trichlorsilylphosphaalkenen erstmals zuverlässig ermöglicht. Insbesondere gelang es, die ungewöhnlich große Kopplungskonstante $^1J(^{31}P,^{29}Si)$ auch im ^{29}Si-NMR-Spektrum der Verbindung **29** zu bestätigen.



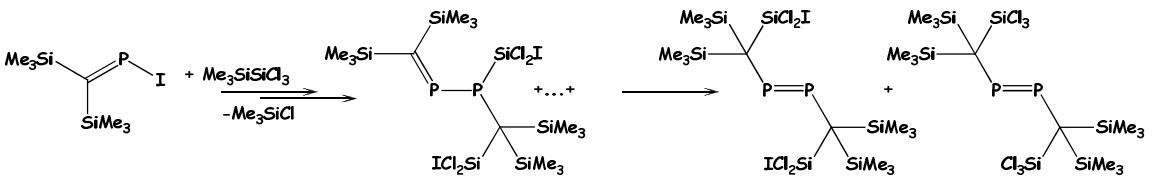
29

2. Um Dichlorsilylen-Insertionen von $SiCl_3$-Gruppenübertragungen unterscheiden zu können haben wir das P-Chlorphosphaalken durch P-Fluor- (**9b**, **13b**) und P-Jod- (**9c**, **13c**) Derivate ersetzt. Das P-Fluorphosphaalken **9b** liefert mit **1** ein Rotamerengemisch von P-Phosphanylphosphaalkenen (s. *Kapitel 3.3.2.1*), die sich zum Diphosphen **11b** umlagern. Die Struktur von **11b** wurde kristallographisch bestätigt. Aus **11b** ließ sich ein Selenaphosphiran **31** in reiner Form gewinnen.



11b **31**

Ausgehend von der Iodverbindung **9c** wurde ein Gemisch aus zwei symmetrischen Diphosphenen (**11a** und **11c**) beobachtet.



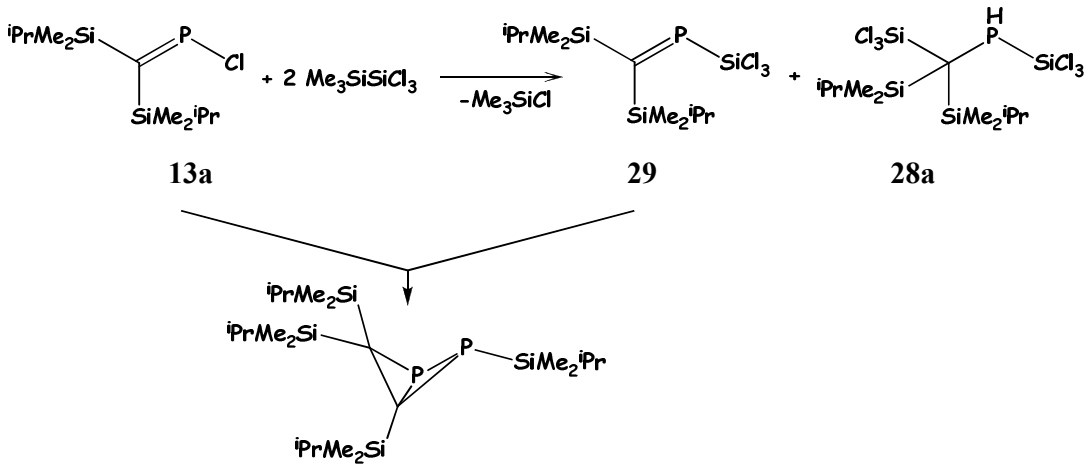
9c **12c** **11c** **11a**

3. Die Variation der Silylgruppen im Startmaterial $^{i}PrMe_2Si$ (**13a**, X = Cl, **13b**, X = F, **13c**, X = I) bzw. $PhMe_2Si$ (**14**, X = Cl) führte zu interessanten Abstufungen von Reaktivität der Startmaterialien und der Beständigkeit der Reaktionsprodukte.

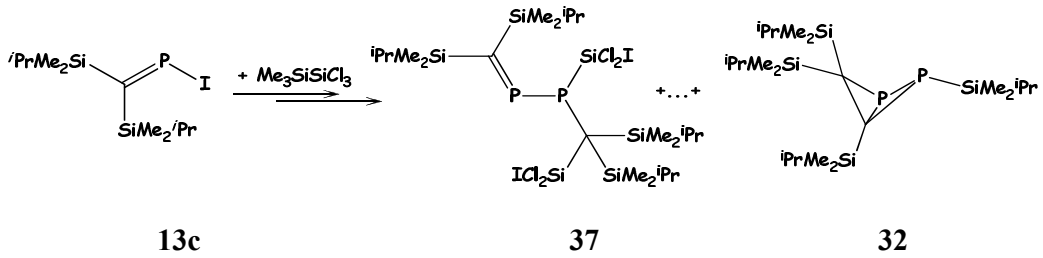
Isopropyldimethylsilylgruppen im Fluorphosphaalken **13b** unterdrücken die Silylierung: mit **1** läuft nur F/Cl Austausch ab.

Isopropyldimethylsilylgruppen im Chlorphosphaalken **13a** unterdrücken die „übliche" Dimerisierung, aber beim Iodphosphaalken **13c** treten Folgereaktionen unter P-P Verknüpfung auf.

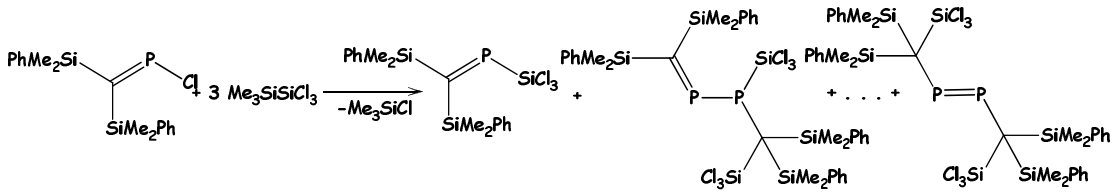
Dimerisierung der Verbindung **29** (die per-Silylierte Spezies der Verbindung **13a,** X = Cl) wurde nicht mehr beobachtet. Nichts desto trotz konnte den Bicyklus **32** spektroskopisch nachgewiesen werden, als Produkt der Reaktion zwischen den unverbrauchtes **13a** und den kurzlebiges **29**.



Für die Silylierungsreaktion von **13c** wurde das Phosphanylphosphaalken **37** (drei Isomeren) und das Bicyklus **32** beobachtet.



Das Chlorphosphaalken **14** ($PhMe_2Si$-Gruppen, X = Cl) ist deutlich aktiver gegenüber **1**, so das die Zwischenprodukte auf dem Weg zum neuen Diphosphen **15** in hohen Konzentration auftreten.



Neben **19** tritt als Vorstufe zu **15a** in kleinen Mengen noch eine weitere Spezies mit AB-Muster im ^{31}P-NMR auf, bei der es sich offenbar um ein unsymmetrisches Diphosphen **15b** handelt.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Hinweise

5.1.1. Arbeitsbedingungen

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden in DURAN-Glasapparaturen unter weitgehendem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (Schlenktechnik) durchgeführt. Als Schutzgas wurde nachgereinigter Stickstoff verwendet, wobei dieser über Diphosphorpentaoxid-/Silicagel- (SICAPENT, E. MERCK, Darmstadt) und BTS-Kupferkatalysator-Kolonnen (BASF, Ludwigshafen; bei T = 120°C) nachgetrocknet bzw. -gereinigt wurde. Alle Glasapparaturen wurden vor dem Gebrauch im Hochvakuum (0.01-0.1 mbar) evakuiert, ausgeheizt (Heißluftpistolle) und mit dem Inertgas befüllt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden[135] getrocknet und über Natriumdraht oder Molsieb in Braunglasflaschen unter Inertgasatmosphäre gelagert. Zur Abtrennung von Feststoffen dienten, wenn nicht anders vermerkt, Umkehrfritten.

5.1.2. Mess - und Analysenmethoden

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Analyselabor des Institutes für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Sowohl flüssige als auch feste Proben wurden unter Schutzgasatmosphäre abgefüllt und mit Parafilm® versiegelt.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig auf Geräten der Firma Finnigan (MAT 90er) aufgenommen. Die Messungen erfolgten als EI-(Elektronenstoßionisation) mit einer Energie von 70eV. Die Signalintensitäten sind in % bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben. Für Verbindungen und Fragmente, die sich aus mehrisotopigen Elementen zusammensetzten, wurden komplexe Isotopenmuster erhalten. Als Massenzahl (m/z) wurde in diesen Fällen der Peak mit der größte Intensität angegeben.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in NMR-Labor der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Es wurden sowohl die AC-200- und DPX-200-Spektrometer (^{1}H: 200,1 MHz; ^{13}C: 50,3 MHz; ^{29}Si: 39,8 MHz; ^{31}P: 81,0 MHz; ^{77}Se: 38,2 MHz) als auch die AM-400- und DRX-400-Spektrometer (^{1}H: 400,1 MHz; ^{13}C: 100,6 MHz; ^{29}Si: 79,6 MHz; ^{31}P: 162,0 MHz; ^{77}Se: 76,4 MHz) der Firma Bruker benutzt.

Als deuterierte Lösungsmittel wurden $CDCl_3$ und C_6D_6 verwendet. Reaktionslösungen wurden mit einem koaxialen Insert befüllt und mit C_6D_6 vermessen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt.

Die Signale der deuterierten Lösungsmittel dienten in vielen Fällen als interne Standards, die auf Tetramethylsilan (TMS) für ^{1}H- und ^{13}C- NMR-Spektren umgerechnet wurden. Teilweise diente Tetramethylsilan (TMS) auch als realer interner Standard in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren. Für ^{29}Si-, ^{31}P- und ^{77}Se-NMR-Spektren wurde ein externer Standard verwendet (^{29}Si: (TMS); ^{31}P: 85%ige H_3PO_4; ^{77}Se: $(CH_3)_2$ Se). Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Heterokernmessungen (^{13}C, ^{31}P, ^{77}Se) ^{1}H-entkoppelt aufgenommen.

Die chemische Verschiebung (δ) ist in ppm (parts per million) angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen ein negatives und Tieffeldverschiebungen ein positives Vorzeichen besitzen. Von den Kopplungskonstanten werden jeweils die Beträge in Hz angegeben. Für die Erzeugung der Bilder und eine klare Satellitendarstellung wurde das Programm MestRe-C verwendet.

Die ^{29}Si-NMR Spektren von **15a, 12b, 11b, 29** wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Paderborn von Herrn Prof. Dr. H. C. Marsmann auf einem Bruker AMX 500 bei einer Meßfrequenz von 99.5 MHz aufgenommen.

Röntgenstrukturanalysen

Die Bestimmung der Röntgenstrukturen wurde auf einem SMART 1000-CCD-Flächenzähler der Firma Bruker AXS, bei -140°C mit MoK_{α}-Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen

Universität Braunschweig durchgeführt. Die Kristalle wurden in einem inerten Öl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom gebracht. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturdaten wurden mit den Programmen SHELXL-93/97 durchgeführt. Für die Erzeugung der Bilder und Tabellen wurden die Programme Mercury 1.4.2. und Siemens XP verwendet.

5.1.3. Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Acetylchlorid, Aluminiumtrichlorid (wasserfrei), *tert*.-Butanol, Chlor(triphenyl)german, Dichlor(diphenyl)german, Chlor(triphenyl)silan, Chlor(trimethyl)silan, Dicyclopentadien (das Dimer), Magnesium-Späne, Natriumsulfat, Phosphortrichlorid, Heptan, Silbertetrafluoroborat, Triethylamin, Trichlorsilan, Trimethyliodsilan.

Folgende Chemikalien standen im Arbeitskreis zu Verfügung:

Elementares Selen, Hexachlordisilan, Tetrachlorsilan $GeCl_2 \cdot$Dioxan, $GeCl_4$, Chlor-di-*i*-propylphosphan, Chlor-*i*-propyl-*t*-butylphosphan, Tetra-*n*-butylphosphoniumchlorid.

Folgende Chemikalien wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

Dimethyl(dichlor)german (Dr. Emma Seppälä, TU Braunschweig);

P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (Dr. Rafael Guerrero Gimeno, TU Braunschweig);

P-Chlor-[bis(*i*-propyldimethylsilyl)methylen]phosphan, Bis(*i*-propyldimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan, P-Fluor-[bis(*i*-propyldimethylsilyl)-methylen]phosphan, P-Cyano-[bis(*i*-propyldimethylsilyl)-methylen]phosphan (M. Sc. Roxana-Maria Bîrzoi, Dr. Delia Bugnariu, TU Braunschweig);

P-Chlor-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan, Bis(dimethylphenylsilyl)methyl-dichlorphosphan (Dipl. Chem. Antje Riecke, TU Braunschweig)

Di[P-(tert-Buthyl)(chlor)]methylen-diphosphan, Di[P-(dichlor)]methylen-diphosphan (Dr. Oana Krüger, TU Braunschweig).

5.1.4. Entsorgung

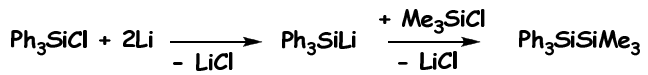
Die Entsorgung wurde immer unter gut belüfteten Abzügen, mit Schutzbekleidung und der notwendigen Vorsicht durchgeführt. Für bekannte Chemikalien sind die angegebenen Gefahrenhinweise (R-Sätze) und die Sicherheitsratschläge (S-Sätze) beachtet worden. Neue Verbindungen sind wie Substanzen mit höchster Toxizität behandelt worden.

Die Phosphane wurden unter Rühren mit Wasser hydrolysiert, mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert und so in stabilere und weniger giftige Phosphanoxide überführt. Lösungsmittelabfälle wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in gekennzeichneten Sammelbehältern der Entsorgung zugeführt. Alkalimetallrückstände wurden zuerst mit Isopropanol vorsichtig in die Alkoholate überführt und anschließend unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert.
Schwermetallhaltige Verbindungen wurden mit Königswasser oxidiert. Die entstandenen Lösungen wurden neutralisiert, in schwer lösliche Sulfide oder Oxide überführt und danach den Feststoffabfällen zugefügt.

5.2. Darstellung von Ausgangsmaterialien

5.2.1. Darstellung von 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trimethyldisilan (1)

a) Darstellung von 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldisilan[136]



Das gekaufte Ausgangsmaterial Ph_3SiCl wurde zuerst aus Heptan umkristalisiert: 100 g Triphenylchlorsilan wurden in 90 ml Heptan innerhalb von einer ½ Std. bei 70 °C gelöst. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung über ein Eisbad wurde Ph_3SiCl, als weißes Pulver, durch Filtration gewonnen (Ausbeute: 92 g). Es wurde Lithiumpulver (6.3 g, 900 mmol) in einem Schlenkkolben vorgelegt und mit 300 ml THF überschichtet. Dazu wurde bei RT eine Lösung aus Triphenylchlorsilan (88.4 g, 300 mmol) und 300 ml THF getropft. Anschließend wird über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion ist vollständig wenn die Reaktionslösung eine dunkelbraune Farbe aufweist. Das überschüssige Lithium wird aus der Reaktionslösung durch Glaswolle abfiltriert. Chlor(trimethylsilan) (44 g, 407 mmol) wurden bei RT zu der Reaktionslösung gegeben, wobei diese sich entfärbte. Es wurde noch 24 Std. weitergerührt und dann hydrolytisch aufgearbeitet.

Aufarbeitung:

Eine 2M H_2SO_4 Lösung (50 g H_2SO_4 in 160 ml Wasser) wurde auf -4 °C vorgekühlt und dazu wurde langsam die Reaktionslösung gegeben. Die entstandene Lösung wurde bei RT noch weitere 30 min gerührt, wobei sich 2 Phasen gebildet haben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase noch mit zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. THF und Diethylether Phasen wurden zusammengekippt, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Die klare gelbe Lösung wurde bis auf etwa 100 ml eingeengt, mit 40 ml Ethanol versetzt und bei 4°C kristallisiert in nur wenigen Stunden die Zielverbindung aus.

Ausbeute: (71.8 g, 74.1%) 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldisilan. Schmp. 107°C

^{1}H-NMR: δ= 0.2 ppm (s, 3H, C<u>H</u>$_3$), 7.3-7.4 ppm (m, Arom.) und 6.91-6.94 ppm (m, Arom.) 5H.

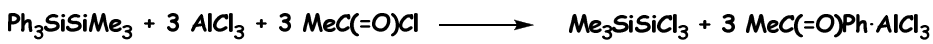
^{13}C-NMR: δ= -1.1 ppm (s, <u>C</u>H$_3$), 128.0 ppm (Ph-C), 129.0 ppm (para-<u>C</u>), 135.6

ppm (ipso-C), 135.9 ppm (Ph-C).

^{29}Si-NMR: δ= -19.8 ppm (s),

δ= -18.44 ppm (s).

b) Darstellung von 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-trichlordisilan (**1**)[137]



Eine Suspension aus 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldisilan (16.57 g, 50 mmol) und frisch destilliertem Acetylchlorid (11.7 g, 150 mmol) wurde bei 0 °C gekühlt. Dazu wurden wasserfreies Aluminiumtrichlorid (20 g, 155 mmol) gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die halogenierte Disilane sechs Mal mit je 20 ml Pentan aus dem Acetophenon-Aluminiumhalogenid-Komplex-Rückstand extrahiert. Das Pentan wurde bei 30 mbar abgezogen und der erhaltene Rückstand fraktionierend destilliert. Die Titelverbindung wurde als farblose, stark an der Luft rauchende Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: (5.6 g, 54.3 %) 1,1,1-Trimethyl-2,2,2-trichlordisilan **(1)**. Sdp. 56°C (26 mbar).

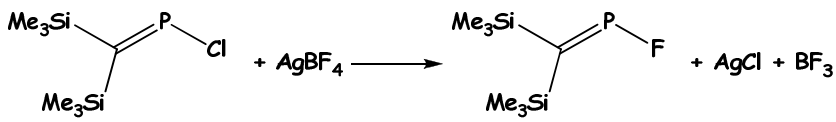
^{1}H-NMR: δ= 0.02 ppm (s, 3H, C$\underline{H}_3$).

^{13}C-NMR: δ= -3.8 ppm (s, $^{1}J(C,Si)$ = 49.7 Hz, $\underline{C}H_3$).

^{29}Si-NMR: δ= -6.3 ppm (s, $^{1}J(Si,C)$ = 49.7 Hz, $^{1}J(Si,Si)$ = 116.0 Hz, $\underline{Si}Me_3$), 18.6 ppm (s, $^{1}J(Si,Si)$ = 114.2 Hz, $\underline{Si}Cl_3$).

5.2.2. Darstellung von verwendeten Phosphanen

5.2.2.1. Darstellung von *P*-Fluor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan[138]



Zu einer Suspension aus Silbertetrafluoroborat (2.6 g, 13.4 mmol) in Dichlormethan (30 ml) wurden bei –10 °C P-chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9a** (3.0 g, 13.4 mmol) durch ein Septum zugetropft. Anschließend wurde die Mischung noch eine Stunde bei –10 °C und weitere 1½ Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene BF_3

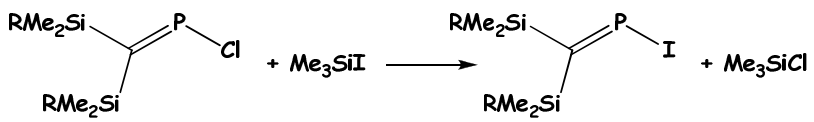
wurde durch einen Blasenzähler aus der Reaktion entfernt. Danach wurde die Reaktionsmischung filtriert und fraktionierend destilliert. P-fluor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9b** resultierte als farblose Flüssigkeit bei 40 °C / 10 mbar.

Verbindung **9b** wurde auch gemäß Literaturvorschriften [139] und [117] hergestellt. Die Ausbeute betrug dann aber weniger als 10%.

Ausbeute: (1.9 g, 70,4%) *P*-Fluor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9b**

^{1}H-NMR (C_6D_6, 400 MHz):	δ = 0.07 ppm (dd, 9H, ^{4}J(H,P) = 2.47 Hz, ^{5}J(H,F) = 0.47 Hz Si(C$\underline{H}_3$)$_3$), 0.17 ppm (d, 9H, ^{4}J(H,P) = 1.0 Hz, Si(C$\underline{H}_3$)$_3$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 100.6 MHz):	δ = 1.68 ppm (dd, ^{3}J(C,P) = 13.4 Hz, ^{4}J(C,F) = 1.6 Hz Si($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 2.4 ppm (dd, ^{3}J(C,P) = 3.3 Hz, ^{4}J(C,F)=1.7 Hz Si($\underline{C}$H$_3$)$_3$), 170.3 ppm (dd, ^{1}J(C,P) = 81.4 Hz, ^{2}J(C,F) = 22.2 Hz, $\underline{C}$=P).
^{31}P-NMR (C_6D_6, 81.6 MHz):	δ = 366.9 ppm (d, ^{1}J(F,P)=1083 Hz)
^{19}F-NMR (C_6D_6, 188 MHz):	δ = 50.7 ppm (d, ^{1}J(F,P)=1083 Hz).

5.2.2.2. Darstellung von *P*-Iod-substituierte Phosphaalkenen[115],[121]



Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Chlorphosphaalkenen mit Trimethyliodsilan:

Das entsprechende Chlorphosphaalken wurde mit einer dem auszutauschenden Chloratom äquivalenten Menge an Trimethyliodsilan versetzt (in THF oder ohne Lösungsmittel) und 3-4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingeengt und anschließend fraktioniert destilliert. Die Zielverbindung *P*-Iod-substituiertes Phosphaalken, wurde als orange Flüssigkeit erhalten.

1) Ansatz: R = CH_3

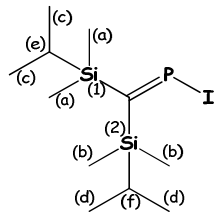
P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9a** (1.1 g, 4.8 mmol)
Trimethyliodsilan (1.0 g, 4.8 mmol)
THF (15 ml)
Ausbeute: (1.2 g, 80%), Sdp: 51°C (0.01 mbar)

P-Iod-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan **9c**

^{31}P-NMR (C_6D_6, 81.6 MHz): δ = 360 ppm (s).

1) Ansatz: R = ^{i}Pr

P-Chlor-bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylenphosphan **13a** (1.8 g, 6.0 mmol)
Trimethyliodsilan (1.3 g, 6.0 mmol)



Ausbeute: (1.05 g, 47.2%), Sdp: 108°-110°C (0.5 mbar)

P-Iod-bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylenphosphan **13c**

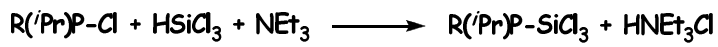
^{13}C-NMR (C_6D_6, 50.3 MHz): δ = -2.45 ppm (s, (b)), -2.44 ppm (d, (a), $^{3}J(C,P)$ = 22.5 Hz), 22.27 ppm (d, (f), $^{3}J(C,P)$ = 4.3 Hz), 13.9 ppm (d, (e), $^{3}J(C,P)$ = 9.2 Hz), 14.48 ppm (d, (c), $^{4}J(C,P)$ = 2.1 Hz), 17.69 ppm (s, (d)), 203.42 ppm (d, C=P, $^{1}J(C,P)$ = 101.5 Hz).

^{31}P-NMR (C_6D_6, 81.6 MHz): δ = 359.8 ppm (s, $^{2}J(Si,P)$ = 39.3 Hz, $^{4}J(H,P)$ = 4.0 Hz).

^{29}Si-NMR (C_6D_6, 39.8 MHz): δ = 6.6 ppm (d, (2), $^{2}J(Si,P)$ = 4.6 Hz), δ = 7.0 ppm (d, (1), $^{2}J(Si,P)$ = 39.3 Hz).

5.2.2.3. Darstellung von *P*-Phosphanyl-substituierten Phosphaalkenen

a) Darstellung von Trichlorsilylphosphane



Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Chlorphosphanen mit Benkeeser Reagenz:

Das entsprechende Chlorphosphan wird mit einer dem auszutauschenden Chloratom äquivalenten Menge an Trichlorsilan in Pentan gelöst (0.25 mol Chlorphosphan auf 400 ml Pentan). Zu dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur langsam die Äquivalentmenge an Triethylamin getropft. Es fällt sofort ein voluminöser weißer Niederschlag aus. Nach 5-6 Stunden rühren ist die Reaktion vollständig umgesetzt. Das gebildete Triethylammoniumchlorid wird mehrmals abfiltriert und der Niederschlag 4-5 Mal mit Pentan gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Normaldruck destilliert. Der dunkelbraune Rückstand wird einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Das gewünschte Trichlorsilylphosphane lässt sich als farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit isolieren.

1) Ansatz: R = ^{i}Pr[103],[106]

Di*iso*propylchlorphosphan (12.07 g, 79.2 mmol)
Trichlorsilan (13.51 g, 99.7 mmol)
Triethylamin (10.01 g, 99.0 mmol)
Pentan (200 ml)
Ausbeute: (16.0 g, 63.61 mmol, 80.32%) Sdp:65 °C

Di*iso*propyltrichlorsilylphosphan

^{31}P-NMR (C_6D_6): δ = - 19.2 ppm (s, $^{1}J(Si,P)$ = 104.3 Hz).
^{29}Si-NMR (C_6D_6): δ = 16.7 ppm (d, $^{1}J(Si,P)$ = 104.3 Hz).

2) Ansatz: R = ^{t}Bu[106],[99]

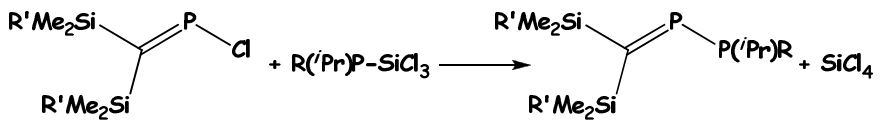
I*so*propyl*tert*butylchlorphosphan (8.32 g, 50 mmol)
Trichlorsilan (8.53 g, 63.0 mmol)
Triethylamin (6.27 g, 62.0 mmol)

Pentan (90 ml)
Ausbeute: (10.5 g, 39.5 mmol, 79%). Sdp:67 °C

*Iso*propyl*tert*butyltrichlorsilylphosphan

^{13}C-NMR (C_6 D_6):	δ = 23.4 ppm, 23.9 ppm, 24.0 ppm, 24.7 ppm, 25.2 ppm (5 Signale für P-CH-$\underline{C}H_3$), 31.7 ppm (d, ^{2}J(C,P) = 12.8 Hz, P-C-$\underline{C}H_3$), 33.1 ppm d, ^{1}J(C,P) = 19.8 Hz, P-$\underline{C}$-CH_3).
^{31}P-NMR (C_6 D_6):	δ = 6.5 ppm (s, ^{1}J(Si,P) = 116.2 Hz).
^{29}Si-NMR (C_6 D_6):	δ = 11.8 ppm (d, ^{1}J(Si,P) = 115.2 Hz, ^{3}J(Si,H) = 10.7 Hz).

b) Darstellung von *P*-Phosphanyl methylenphosphane[121],[110]



Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von *P*-Chlor-phosphaalkenen mit Trichlorsilylphosphane:

Das entsprechende Chlorphosphaalken wurde mit einer dem auszutauschenden Chloratom äquivalenten Menge Trichlorsilylphosphan in Dichlormethan versetzt und fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich nach einem Tag intensiv rot. Das Lösungsmittel und das entstandene Tetrachlorsilan wurden in Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

1) Ansatz: R = ^{i}Pr, R‘= ^{i}Pr

P-Chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** (2.27 g, 8.0 mmol)
Di*iso*propyltrichlorsilylphosphan (2.1 g, 8.1 mmol)
Dichlormethan (5 ml)

Ausbeute: (1.5 g, 56 %) Sdp:70 °C (0.01 mbar)

P-Chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **20**

^{31}P-NMR (C_6 D_6):	δ = 0.1 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 224.2 Hz, $\underline{P}$(*i*Pr)$_2$), 460.1 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 224.2 Hz, C=$\underline{P}$-P).

2) Ansatz: R = ^{t}Bu, R‘= Ph[140]

P-Chlor-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan **14** (3.49 g, 10.0 mmol)
*Iso*propyl*tert*butyltrichlorsilylphosphan (2.66 g, 10.0 mmol)
Dichlormethan (10 ml)

Ausbeute: vollständige Umsetzung des **14**, nicht destillierbar (thermisch instabil)

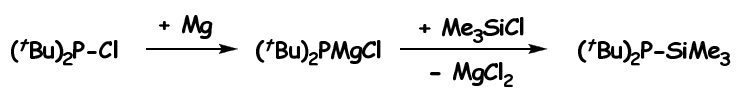
*P-iso*propyl*tert*butyl-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan **21**

^{31}P-NMR (C_6 D_6):	δ = 11.8 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 223.9 Hz, P^{i}Pr^{t}Bu), 472.2 ppm (d, ^{1}J(P,P) = 223.9 Hz, C=P-P).
^{29}Si-NMR (C_6 D_6):	δ = -6.07 ppm (dd, N(außere Abstand) = ^{2}J(P,Si) + ^{3}J(P,Si) = 50.5 Hz), - 13.0 ppm (t, N(außere Abstand) = ^{2}J(P,Si) + ^{3}J(P,Si) = 22.9 Hz).

Diese Verbindung wurde als Rohprodukt weiter umgesetzt.

5.2.2.4. Darstellung von Di-*tert*butylphosphanyl(chloro)germylen 24

a) Darstellung von Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphan[141]

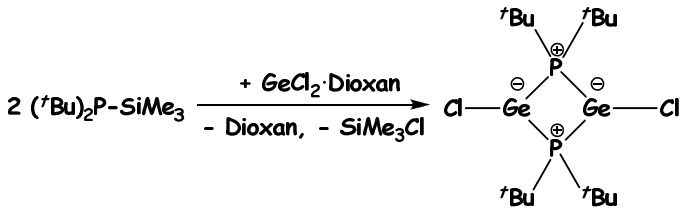


Zuerst wurde das Di-*tert*butylchlorphosphan durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien laut Literaturvorschrift [142] dargestellt.
Magnesiumspäne (1.7 g, 70.8 mmol) wurden in 70 ml THF suspendiert und unter Rühren zum Sieden gebracht. Zu der Suspension wurden Trimethylchlorsilan (8 g, 72.9 mmol) durch eine Tropftrichter zügig gegeben. Nach einer Stunde unter Rückfluß wurden Di-*tert*butylchlorphosphan (13.7 g, 76 mmol) innerhalb 3 Stunden zugetropft. Anschließend wurde die Reaktion 5 Tage unter Rückfluss gerührt. Die gelbliche THF Lösung wurde dekantiert, eingeengt und einer fraktionierenden Vakuumdestillation unterworfen.

Ausbeute: (8 g, 80%) Di-*tert*butyltrimetylsilylphosphan Sdp. 53 - 56 °C (0.5 mbar)

^{31}P-NMR (C_6 D_6): δ = -3.0 ppm.

b) Darstellung von Di-*tert*butylphosphanyl(chloro)germylen[119]



Di-*tert*butyl(trimethylsilyl)phosphan (4.36 g, 19.91 mmol) wurden bei Raumtemperatur zügig zu einer Suspension von $GeCl_2 \cdot$Dioxan (4.64 g, 20 mmol) in 100 ml Toluol getropft. Innerhalb von 30 Min. bis 1 Std. scheidet sich Di-t-butylphosphanyl(chloro)germylen **24** als gelber Fesstoff aus der Lösung ab. Filtrieren und zweimal waschen mit je 10 ml Pentan ergab (1.5 g, 29%) Zielverbindung.

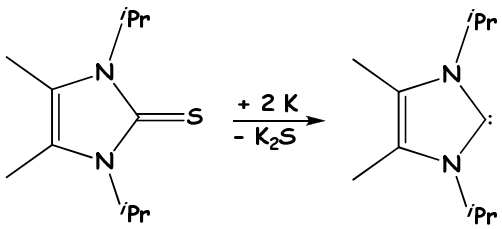
Di-*tert*butylphosphanyl(chloro)germylen **24**

^{31}P-NMR (C_6 D_6): δ = -44.5 ppm, ^{3}J(P,H) = 13.7 Hz.

^{1}H-NMR (C_6 D_6): δ = 1.55 ppm (d, 36H, ^{3}J(P,H) = 13.7 Hz.

5.2.3. Darstellung von verwendete Carbene

5.2.3.1. Darstellung von 1,3-Di-*iso*propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden[143]



Bei 0°C werden in kleine Stücken Kalium (0.5 g, 12.8 mmol) zu einer Lösung von 1,3-Di-i-propyl-4,5-dimethylimidazol-2(3H)-thion (1.06 g, 5 mmol) in 30 ml THF gegeben. Die so entstandene Suspension wurde auf RT erwärmt und anschließend 4 Stunden refluxiert. Das überschüssige Kalium und der entstandene Niederschlag wurden abfiltriert. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Signale für das 1,3-Di-i-Propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden und THF.

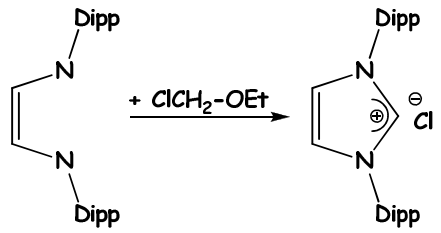
Die Reaktionslösung wurde weiter unverdünnt für die Folgereaktion eingesetzt.

1,3-Di-i-Propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

^{13}C-NMR (C_6D_6):	δ= 8.5 ppm (s,C=C<u>C</u>H$_3$), 24.3 ppm (s, NCH(<u>C</u>H$_3$)$_2$), 48.5 ppm (s, N<u>C</u>H(CH$_3$)$_2$), 121.7 ppm (s,C=<u>C</u>CH$_3$), 205.0 (s, N-<u>C</u>-N).

5.2.3.2. Darstellung von 1,3-Di-*iso*propyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

a) Darstellung von 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazoliumchlorid[127]



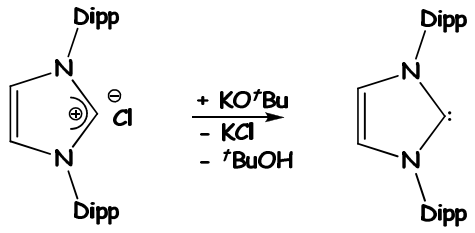
Die Ausgangsverbindung Glyoxal-bis-(2,6-di*iso*propylphenyl)imine wurde gemäß Literaturvorschrift[127] hergestellt.

Zu einer Lösung aus Chlormethylethylether (18.2 g, 183 mmol) (95%) in 30 ml THF wurde eine andere Lösung aus Glyoxal-bis-(2,6-di*iso*propylphenyl)imine (68.9 g, 183 mmol) in 400 ml THF und 1 ml Wasser zügig zugetropft. Die Mischung wurde bei 40°C weiter über Nacht gerührt. Schon nach eine Stunde ein Niederschlag fällt aus. Nach 20 Std. Reaktionszeit wurde den Niederschlag durch Filtration erhalten. Ausbeute: (20.0 g, 42%).

1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazoliumchlorid

^{1}H-NMR (dmso-d$_6$):	δ = 1.15 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 1.25 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.6 Hz), 2.34 ppm (sept, 4 H, C<u>H</u>(CH$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 7.53 ppm (d, 4 H, *meta*-CH, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz), 7.68 ppm (t, 2 H, *para* - CH, ^{3}J(H,H) = 7,.7 Hz), 8.56 ppm (s, 4 H, im-H^{4,5}), 10.16 ppm (s, 1 H, im-H^2).
^{1}H-NMR (CDCl$_3$):	δ = 1.22 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 1.26 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.6 Hz), 2.42 ppm (sept, 4 H, C<u>H</u>(CH$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 7.32 ppm (d, 4 H, *meta*-CH, ^{3}J(H,H) = 7.8 Hz), 7.55 ppm (t, 2 H, *para* - CH, ^{3}J(H,H) = 7.7 Hz), 8.13 ppm (s, 4 H, im-H^{4,5}), 10.08 ppm (s, 1 H, im-H^2).

b) Darstellung von 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazolium-2-yliden[127]



35 **33**

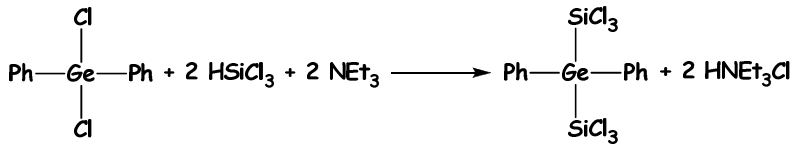
Eine Suspension aus 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazoliumchlorid **35** (3.47 g, 8.16 mmol) in 40 ml THF wurde 15 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur Kalium tert-butoxid (0.97 g, 8.66 mmol) zu der Suspension gegeben. Eine orange Lösung ist entstanden, die wird weitere 20 Minuten bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden in Vakuum entfernt und den Rückstand zweimal mit je 30 ml Toluol extrahiert und über Celite filtriert. Ein drittel der Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazolium-2-yliden **33** wurde aus Toluol als gelbliche Kristalle erhalten. Ausbeute 2.5 g.

1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl)imidazolium-2-yliden **33**

^{1}H-NMR (C_6D_6):	δ = 1.18 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 1.28 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.6 Hz), 2.96 ppm (sept, 4 H, C<u>H</u>(CH$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 6.18 ppm (d, 4 H, *meta*-CH, ^{3}J(H,H) = 7.5 Hz), 7.29 ppm (t, 2 H, *para* - CH, ^{3}J(H,H) = 7.5 Hz), 6.62 ppm (s, 4 H, im-H^{4,5}).
^{13}C-NMR (C_6D_6):	δ = 23.56 ppm, 24.78 ppm (2 qm, 2x(<u>C</u>H$_3$)$_2$, ^{1}J(C,H) = 126 Hz), 28.74 ppm (d, <u>C</u>H(CH$_3$)$_2$, ^{1}J(C,H) = 128.9 Hz), 121.49 ppm (d, N<u>C</u>H, ^{1}J(C,H) = 191 Hz), 123.64 ppm (dm, *meta*-<u>C</u>, ^{1}J(C,H) = 160.2 Hz), 128.97 ppm (d, *para*-<u>C</u>, ^{1}J(C,H) = 158.3 Hz), 138.94 ppm (s, *ipso*-<u>C</u>), 146.23 ppm (s, *ortho*-<u>C</u>), 220.5 ppm (s, <u>C</u>^{2}).

5.3. Darstellung von Trichlorsilylgerman Derivaten

5.3.1. Darstellung von Diphenylbis(trichlorsilyl)german 2b



2a **2b**

Zu einer Lösung aus Dichlor(diphenyl)german (2.2 g, 8.1 mmol) und Trichlorsilan (2.5 g, (18.6 mmol) in 70 ml Benzol wird bei RT Triethylamin (1.9 g, 18.6 mmol) in 10 ml Benzol langsam zugetropft.

Nach 13 Tage wurde das entstandene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel bei 30 mbar entfernt. Der Rückstand wurde in 35 ml Pentan aufgenommen und noch mal filtriert. Das Filtrat wird von allen flüchtigen Bestandteilen im Hochvakuum befreit und der ölige Rückstand fraktionierend destilliert (0,05 mbar). Das $Ph_2Ge(SiCl_3)_2$ wurde als niedrigschmelzender, farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den von E. Seppälä[96] gemessenen Daten gut überein.

1. Frakt. 1.6 g, Kp 141° - 143° C (η = 35%)
2. Frakt. 0.1 g, Kp 136° - 139° C

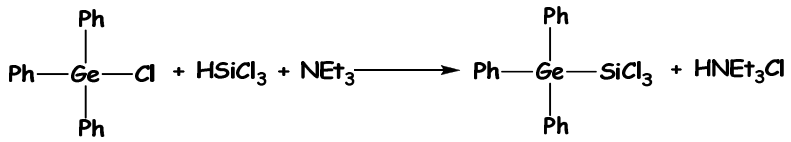
Diphenylbis(trichlorsilyl)german **2b**

^{1}H-NMR (200 MHz):	δ = 7.05 – 7.12 ppm (m, CH Arom) 7.57 – 7.61 ppm (m, CH Arom)
^{13}C-NMR (50 MHz):	δ = 129.1 ppm (s, ipso - C), 129.4 ppm (s, meta - C), 130.6 ppm (s, para - C), 135.5 ppm (s, ortho - C)
^{29}Si-NMR (39 MHz):	δ = 9.6 ppm (s, $Ge(SiCl_3)_2$).
MS(EI, 70eV):	*m/z* (%)= 496 [M^+, 9],461 [$(M-Cl)^+$, 1], 361 [$(M-SiCl_3)^+$, 47], 263 [$(Ph_2GeCl)^+$, 100], 229 [$(Ph_2GeH)^+$, 42], 151 [$(GePh)^+$, 99].

Elementaranalyse: Summenformel: $C_{12}H_{10}GeSi_2Cl_6$, Molmasse: 495.66 g/mol

	C	H	Cl
Ber. (%):	29.08	2.03	42.91
Gef. (%):	28.99	2.15	41.70.

5.3.2.Darstellung von Triphenyltrichlorsilylgerman 3b



3a **3b**

Eine Lösung aus Triphenylchlorgerman **3a** (4 g, 11.78 mmol) und Trichlorsilan (2.24 g, 16.53 mmol) in 180 ml Toluol wurde vorbereitet und Triethylamin (1.5 g, 14.82 mmol) dazugegeben.

Nach 60 Tage bei RT wurde die Reaktionsmischung filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde in 260 ml Pentan gelöst, wobei gelbliches $NEt_3H^+Cl^-$ ausfiel. Es wurde noch mal filtriert und den abgezogenen Rückstand fraktioniert destilliert. Die Ausbeute betrug (2.2 g, 5.1 mmol, 43.5%).

Triphenyltrichlorsilylgerman **3b**

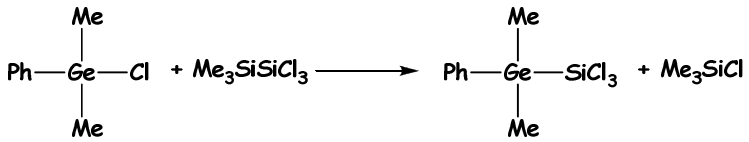
^{1}H-NMR (300 MHz): δ = 7.08-7.13 ppm (m, CH Arom), 7.60 – 7.64 ppm (m, CH Arom).

^{13}C-NMR (75 MHz): δ = 128.9 ppm (s, meta - C), 130.0 (s, p - C), 132.2 (s, ipso - C), 135.3 (s, o - C).

^{29}Si-NMR (57.5 MHz): δ = 13.0 ppm (s, Ge ($SiCl_3$)).

GC/MS (EI, 70eV): GC Trennung 2 Verbindungen (2 Retentionszeiten): 1 : 3
R.T. = 21.01 min (es gehört vermutlich zu Ph_4Ge) EI^+: *m/z* (%)= 305 [$(Ph_3Ge)^+$, 12], 228 [$(Ph_2Ge)^+$, 100], 151 [$(PhGe)^+$, 39];
R.T. = 22.75 min EI^+: *m/z* (%)= 340 [$(Ph_3GeCl)^+$, 7], 305 [$(Ph_3Ge)^+$, 1], 262 [$(Ph_2GeCl)^+$, 35], 186 [$(PhGeCl)^+$, 1], 154 [$(Ph_2)^+$, 100], 77 [$(Ph)^+$, 22].

5.3.3. Darstellung von Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman 4b



4a **4b**

Zu einer Lösung aus Dimethylphenylchlorgerman **4a** (2.15 g, 10 mmol) und Trimethyl-(trichlosilyl)silan **1** (2.49g, 12 mmol) in Pentan (50 ml) wurden bei RT nBu_4PCl (300 mg) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4-5 Std., wurde die Mischung über Celite filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.
2. Frakt.: 1.5 g, Kp: 97 - 100° C.

Nach der Aufarbeitung wurde die zweite Fraktion in $CDCl_3$ gelöst und NMR spektroskopisch untersucht. Aus der jeweilige NMR-Integral der Protonen der CH_3 Gruppen wurde geschlossen, dass die Verbindungen Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman $Me_2PhGeSiCl_3$ (**4b**) und Diphenyl(methyl)chlorgerman $Me_2PhGeCl$ (**4a**) als 1 **:** 2 Gemisch vorliegen. Die spektroskopischen Daten der Verbindung $Me_2PhGeSiCl_3$ stimmen mit den von E. Seppälä[96] gemessenen Daten gut überein.

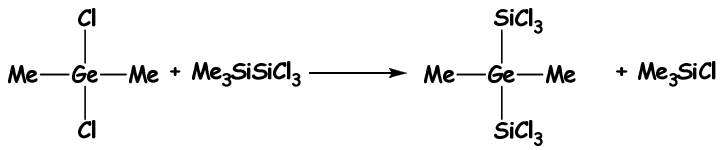
Diphenyl(methyl)trichlorsilylgerman **4b**

^{1}H-NMR (300 MHz):	δ = 0.65 ppm (s, C<u>H</u>$_3$, ^{1}J(C,H) = 6 Hz), 7.47 – 7.49 (m, Ph), 7.50 – 7.52 (m, Ph).
^{13}C-NMR (75 MHz):	δ = -4.51 ppm (s, <u>C</u>H$_3$), 128.6 ppm (s, o - <u>C</u>), 129.5 ppm (s, p - <u>C</u>), 133.6 ppm (s, m - <u>C</u>), 135 ppm (s, ipso - <u>C</u>).
^{29}Si-NMR (57,5 MHz):	δ = 16.1 ppm (s, Ge (<u>Si</u>Cl$_3$)).

Diphenyl(methyl)chlorgerman **4a**

^{1}H-NMR (300 MHz):	δ = 0.8 ppm (s, C<u>H</u>$_3$), 7.27 – 7.33 (m, Ph), 7.50 – 7.52 (m, Ph).
^{13}C-NMR (75 MHz):	δ = 3.27 ppm (s, <u>C</u>H$_3$), 128.46 ppm (s, o - <u>C</u>), 130.1 ppm (s, p - <u>C</u>), 132.27 ppm (s, m - <u>C</u>), 138.5 ppm (s, ipso - <u>C</u>).

5.3.4. Darstellung von Dimethylbis(trichlorsilyl)german 5b



5a **5b**

Zu Dichlor(dimethyl)german **5a** (1.79 g, 10 mmol) in 30 ml Pentan wurden Trimethyl(trichlosilyl)silan **1** (4.15g, 20 mmol) langsam zugegeben. Bei RT über mehrere Tage findet keine Umsetzung statt. Nach der Zugabe von 100 mg nBu_4PCl zu der Reaktionsmischung, findet innerhalb von einer Stunde eine vollständige Umsetzung statt. Es wurde einmal über Celite® filtriert und das Pentan bei 30 mbar in Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde bei 0.01 mbar fraktionierend destilliert. Die spektroskopischen Daten der Verbindung $Me_2Ge(SiCl_3)_2$ **(5b)** stimmen mit den von E. Seppälä[96] und L. Müller[99] gemessenen Daten gut überein.
Die Ausbeute betrug (1.27 g, 3.3 mmol) 33%.

Dimethylbis(trichlorsilyl)german **5b**

^{1}H-NMR (300 MHz):	δ = 0.22 ppm (s, CH_3).
^{13}C-NMR (75 MHz):	δ = 6.07 ppm (s, CH_3) $^1J(C,H)$ = 5.8 Hz.
^{29}Si-NMR (57.5 MHz):	δ = 13.1 ppm (s, $SiCl_3$).

5.4 Umsetzungen von Bis(chloro*tert*butylphosphino)alkanen mit „$SiCl_2$“ und „$GeCl_2$“ Quellen

5.4.1 Darstellung von Bis(chloro*tert*butylphosphino)methan 7b

a) Mit 2 Eq. $Me_3SiSiCl_3$

7a **7b**

Bis[chloro*tert*butylphosphino]methan **7a** (1.305 g, 5.0 mmol) wurden in Toluol (25 ml) gelöst und auf 0°C mit einem Eisbad gekühlt. Diese Lösung wurde mit Trichlortrimethyldisilan **1** (2.28 g, 11.0 mmol) in Toluol (3 ml) langsam versetzt. Die Reaktion ist, bei der Zugabe der Reagenzien, leicht exotherm. Danach wurde das Eisbad entfernt.

Anschließend wird noch 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt und dann eine Probe für ^{31}P-NMR vorbereitet. Die gelbe Lösung enthält, neben die Zielverbindung **7b**, auch einige Verunreinigungen im Bereich (-20 ppm, -26 ppm). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb in Kolben ein gelblicher, zähflußiger Rückstand, der fraktioniert destilliert wurde.

Ausbeute: (1.58 g, 3.39 mmol, 67.8%) Bis[*tert*butyltrichlorsilylphosphino]methan **7b**.

1. Frakt.: bis 120°C Vorlauf
2. Frakt.: 125°-127°C (leicht gelb gefärbte analysenreine Flüssigkeit).

Bis[*tert*butyltrichlorsilylphosphino]methan **7b** (2 Isomeren: RS, SR und RR, SS):

^{1}H-NMR: RS,SR (*meso*) δ_A= 2.35 ppm (dt, 1H, $^2J(H,P)$ = 2.0 Hz, $^2J(H_A,H_B)$ = (-) 14.0 Hz), δ_B= 2.0 ppm (dt, 1H, $^2J(H,P)$ = 5.3 Hz, $^2J(H_A,H_B)$ = (-)13.95 Hz), (jeweils A und B Teil von einen $\underline{AB}X_2$ System, P-C$\underline{H}_2$-P), Für 1H Zuordnung HSQC. 1.16 ppm (5 Linien N(äußere Abstand) = 18.3 Hz, 18H, C(C$\underline{H}_3$)$_3$),

RR,SS (*chiral*) δ= 2.16 ppm (t, 2H ($\underline{A}_2X_2$), $^2J(H,P)$ = 3.9 Hz, P-C$\underline{H}_2$-P); δ= 1.16 ppm (5 Linien N(äußere Abstand) = 18.3 Hz, 18H, C(C$\underline{H}_3$)$_3$).

^{13}C-NMR: RS,SR (*meso*) δ= 32.63 ppm ("t", (<u>A</u>XX'), $|^1J_{C,P}+^3J_{C,P}|$ = 16.6 Hz, <u>C</u>$(CH_3)_3$), 30.31 ppm ("t", (<u>A</u>XX'), $|^2J_{C,P}+^4J_{C,P}|$ = 14.8 Hz, C(<u>C</u>$H_3)_3$), 8.23 ppm (t, (<u>A</u>X_2), ^{1}J(C,P) = 33.7 Hz, P-<u>C</u>H_2-P);
RR,SS (*chiral*) δ= 32.85 ppm ("t", (<u>A</u>XX'), $|^1J_{C,P}+^3J_{C,P}|$ = 19.6 Hz, <u>C</u>$(CH_3)_3$), 30.53 ppm ("t", (<u>A</u>XX'), $|^2J_{C,P}+^4J_{C,P'}|$ = 15.7 Hz, C(<u>C</u>$H_3)_3$), 7.89 ppm (t, (<u>A</u>X_2), ^{1}J(C,P) = 32.5 Hz, P-<u>C</u>H_2-P).

^{29}Si-NMR: RR,SS (*chiral*) δ= 12.0 ppm ("t", (<u>A</u>XX'), ΣJ = $|^1J_{Si,P}+^3J_{Si,P}|$ = 65.7 Hz, <u>Si</u>Cl_3;
RS,SR (*meso*) δ= 12.6 ppm ("t", (<u>A</u>XX'),ΣJ = $|^1J_{Si,P}+^3J_{Si,P}|$ = 84.6 Hz, <u>Si</u>Cl_3.

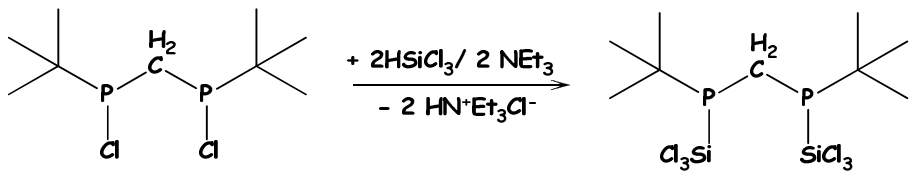
^{31}P-NMR : RR,SS (*chiral*) δ= -30.7 ppm, <u>P</u>(^{t}Bu)$SiCl_3$;
RS,SR (*meso*) δ= -30.05 ppm <u>P</u>(^{t}Bu)$SiCl_3$.

MS(EI, 70eV): *m/z* (%)= 267 [(M-^{t}Bu-$SiCl_3)^+$, 2], 170 [$(SiCl_4)^+$, 80], 135 [$(SiCl_3)^+$, 100, Basis Peak], 57 [(^{t}Bu)$^+$, 60].

EA: Summenformel:$C_9H_{20}Cl_6P_2Si_2$, Molmasse: 459.09 g/mol

	C	H	Cl
Ber. (%):	23.55	4.39	46.33
Gef. (%):	24.82	3.87	-

b) Mit 2 Eq. Benkeeser Reagenz



7a **7b**

Zu einer Lösung aus Bis(chloro*tert*butylphosphino)methan **7a** (10 g, 38.31 mmol) und Trichlorsilan (12.45 g, 91.95 mmol) in Pentan (120 ml), mit einen Eisbad gekühlt, wurden innerhalb von 1½ Std. Triethylamin (8.72 g, 86.19 mmol) langsam getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde weiter bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es ist viel weißer Niederschlag entstanden, darum war es nötig die Reaktion mit weitere 100 ml Pentan zu verdünnen. Aus der Reaktionsmischung wurde eine heterogene Probe für ^{31}P-NMR abgezogen und gemessen.

^{31}P-NMR : RR,SS δ= -30.7 ppm (I = 100);
RS,SR δ= -30.05 ppm (I = 60);
Isomer 1 δ= -27.4 ppm (I = 10);
Isomer 2 δ= -25.7 ppm (I = 8);

Das gebildete $HN^{+}Et_3Cl^{-}$ wurde über Celite® filtriert, zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen, die flüchtige Bestandteile im Vakuum (30 mbar) abgezogen, und der Rückstand mit 100 ml Pentan aufgenommen. Das in der Zielverbindung **7b** teilweise lösliche Triethylammoniumchlorid ist in Pentan schwerlöslich. Es fiel daher aus und wurde durch erneute Filtration entfernt. Das Pentan wurde bei 30 mbar in Vakuum abgezogen und der gelblichen Rückstand, einer fraktionierenden Vakuumdestillation bei 0,2 mbar unterworfen.

Bei der ersten Destillation sublimierte teilweise das Triethylammoniumchlorid in die Destillationsapparatur. Die Verluste der Ausbeute resultieren dadurch, dass noch eine Filtration und eine zweite Destillation nötig waren. Die Zielverbindung **7b** wurde nach der zweiten Destillation als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit erhalten.

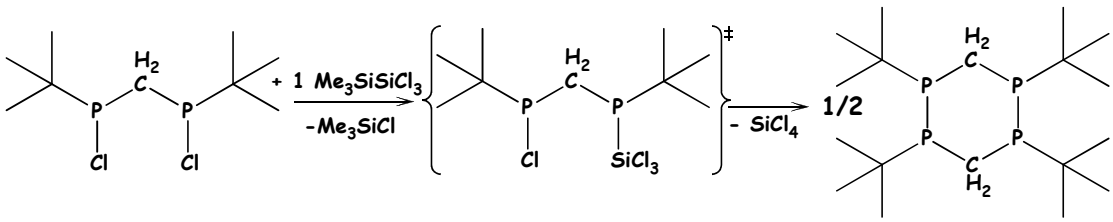
Ausbeute: (9.2 g, 20 mmol, 51.1%) Bis[*tert*butyltrichlorsilylphosphino]methan **7b**

Kp.: 125-128 °C (0.2 mbar).

Bis[*tert*butyltrichlorsilylphosphino]methan **7b**

^{31}P-NMR : RR,SS δ= -30.7 ppm, RS,SR δ= -30.05 ppm;

c) Mit 1 Eq. $Me_3SiSiCl_3$



7a **7d** **8**

Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung aus Bis[(*tert*butylchlorphosphino]methan **7a** (248 mg, 0.95 mmol) und Toluol (2 ml) vorbereitet, und dazu in 2-3 kleine Portionen Trichlortrimethyldisilan **1** (207.5 mg, 1 mmol) gegeben. Die Mischung wurde bei 40°C für

1 Std. und anschließend über Nacht bei RT gerührt Die Reaktionslösung wurde dann in ein NMR-Rohr mit C_6D_6 umgefüllt, luftdicht mit Parafilm® versiegelt und vermessen.

NMR Daten der Reaktionslösung:

^{29}Si-NMR:	δ= -86.24 ppm (s), 9 ppm (s) (verzweigte Silicium Verbindung);
	δ= 29.5 ppm (s) $Me_3\underline{Si}Cl$;
	δ= -19 ppm (s) $SiCl_4$.
^{31}P-NMR :	δ= -14.9 ppm (s, breit), (unbekannte Verbindung)
	RR,SS δ= -31.7 ppm (s), RS,SR δ= -31.3 ppm (s), (Verbindung **7b**)
	RR,SS und RS,SR δ= 62.4 ppm (s), δ= 62.2 ppm (Verbindung **8**)

Es wurde kein NMR Nachweis für die Bildung der monosubstituierten Verbindung **7d** gefunden. Diese Zwischenstufe ist nur postuliert; in ^{29}Si-NMR Spektrum entspricht der Peak bei -19 ppm der Eliminierung von $SiCl_4$.

Es handelte sich wahrscheinlich um eine thermische Zersetzung. Keine der beiden Verbindungen **8** oder **7d** wurden weder während der Zugabe bei 0 °C noch während der Reaktion bei RT beobachtet.

5.4.2 Darstellung von Bis(*tert*butyltrichlorsilylphosphino)ethan 6b

6a **6b**

Bis(chloro*tert*butylphosphino)ethan **6a** (450 mg, 1 mmol) wurde in 5 ml Toluol gelöst und auf 0 °C mit einem Eisbad gekühlt. Die entstandene Lösung wurde Trichlortrimethyldisilan **1** (913 mg, 2.2 mmol) langsam versetzt. Die Reaktion war, bei der Zugabe der Reagenzien leicht exotherm. Anschließend wurde noch 1 Std. bei 60 °C gerührt. Der weiße Niederschlag wurde über Celite® filtriert und mit wenig Toluol gewaschen. Leider konnten keine NMR Daten über diese Verunreinigung gesammelt werden, da die Löslichkeit in deuterierten Lösungsmitteln sehr schlecht war. Die flüchtigen Bestandteile wurden im

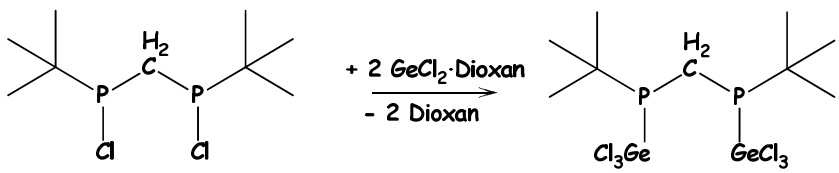
Vakuum (0.01 mbar) abgezogen, und den Rückstand – ein weiß-gelblicher Feststoff - mit 1 ml $CDCl_3$ aufgenommen und vermessen. Ausbeute: (158 mg, 0.334 mmol, 33.33%)

Bis(*tert*butyltrichlorsilylphosphino)ethan **6b**.

^{1}H-NMR:	RR,SS(RS,SR) δ = 0.8 – 1.15 ppm (m), 1.7 – 2.3 ppm (m) (4H) CH_2 Gruppen, δ = 1.17 – 1.3 ppm (m, 18H $C(C\underline{H_3})_3$), Spektrum höherer Ordnung.
^{13}C-NMR:	RR,SS(RS,SR) δ= 31.64 -31.9 ppm (m, (<u>AA</u>'XX'), N = $\lvert{}^1J_{C,P}+{}^4J_{C,P}\rvert$ = 24.3 Hz, $\underline{C}(CH_3)_3$), 30.08 – 30.42 ppm (m, (<u>AA</u>'XX'), N = $\lvert{}^2J_{C,P}+{}^5J_{C,P}\rvert \approx \lvert{}^2J(C,P)\rvert$ = 17.2 Hz, $C(\underline{C}H_3)_3$), 18.39 ppm (ps-q, (<u>AA</u>'XX'), N = $\lvert{}^1J_{C,P}+{}^2J_{C,P}\rvert$ = 29 Hz, P-$\underline{C}H_2$-CH_2-P);.
^{29}Si-NMR:	RR,SS(RS,SR) δ= 13.69 ppm (6 Linien (<u>A</u>XX'), N = $\lvert{}^1J_{Si,P}+{}^4J_{Si,P}\rvert \approx \lvert{}^1J_{Si,P}\rvert$ = 100.2 Hz, $\underline{Si}Cl_3$, δ= 13.58 ppm (6 Linien (<u>A</u>XX'), N = $\lvert{}^1J_{Si,P}+{}^4J_{Si,P}\rvert \approx \lvert{}^1J_{Si,P}\rvert$ = 98.4 Hz, $\underline{Si}Cl_3$.
^{31}P-NMR :	RR,SS(RS,SR) δ= -20.26 ppm(s), $\underline{P}(^tBu)SiCl_3$, $^1J_{Si,P}$ = 76.35 Hz, $^4J_{Si,P}$ = 23.5 Hz, und für den anderen Isomer δ= -21.31 ppm (s), $\underline{P}(^tBu)SiCl_3$, $^1J_{Si,P}$ = 74.83 Hz, $^4J_{Si,P}$ = 23.6 Hz

5.4.3 Umsetzungen von Bis[*tert*butylchlorphosphino]methan mit 2 Eq. von $GeCl_2$ Dioxan.

5.4.3.1 Darstellung von 7c



7a **7c**

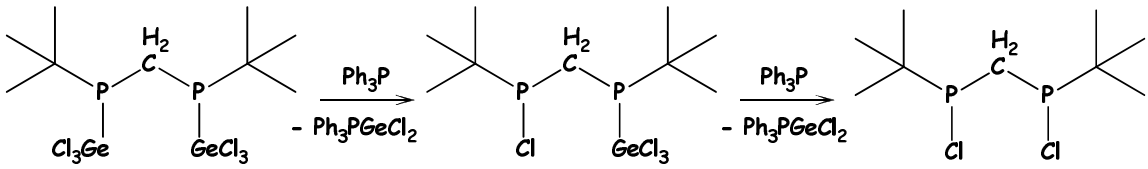
In einem 50 ml Schlenckkolben wurden $GeCl_2$·Dioxan (1.07 g, 4.6 mmol) eingewogen und 20 ml Toluol dazugegeben. Zu der so entstandenen Suspension wurden Bis[*tert*butylchlorphosphino]-methan **7a** (0.52 g, 2 mmol) in 2-3 kleine Portionen dazugegeben. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur rühren, wurde aus der immer noch heterogenen Mischung eine NMR Probe abgezogen und gemessen. Es wurde festgestellt,

dass das Ausgangsmaterial intakt ist, und auch keine weiteren Nebenreaktionen stattgefunden haben. Die Reaktionsmischung wurde dann bis auf 70°C erhitzt, wobei innerhalb von einer Stunde die Suspension vollständig gelöst war. Das ^{31}P-NMR der Reaktionsmischung zeigte die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Das überschüssige $GeCl_2 \cdot$Dioxan wurde anschließend über Celite® filtriert und das Lösungsmittel in Vollvakuum entfernt. Es hinterblieb eine weiß-ölige Substanz, welche im Kühlschrank zu einem weißen Feststoff erstarrte. Die Ausbeute war quantitativ.

Bis[(*tert*butyl)(trichlogermyl)phosphino]methan **7c**

^{31}P-NMR : RR,SS(RS,SR) δ= 31.36 ppm (s), P(^{t}Bu)$GeCl_3$, rel. Int. =50
δ= 29.5 ppm (s), P(^{t}Bu)$GeCl_3$ rel. Int. = 100.

5.4.3.2 Umsetzung von Bis[(*tert*butyl)(trichlogermyl)phosphino]-methan 7c mit Triphenylphosphin



7c **7e** **7a**

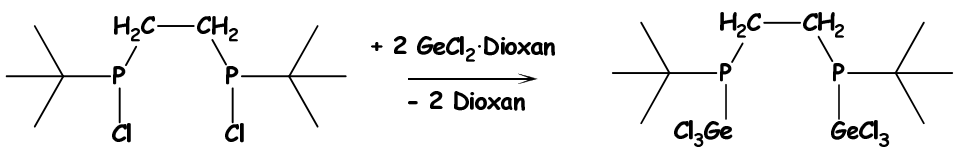
Eine Mischung aus Bis[(*tert*butyl)(trichlorgermyl)phosphino]methan **7c** (550 mg, 1 mmol) und Triphenylphosphin (602.6 mg, 2.3 mmol) in Toluol (30 ml) wird ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR- Spektren der farblosen Lösung zeigten, dass **7a** vollständig umgesetzt war. Die Reaktionsmischung enthielt Verbindung **7a** und einige unbekannte Verbindungen, davon 2 dicht benachbarte AX Systeme. Die Tabelle zeigt deren Verschiebung in ^{31}P-NMR, deren relative Intensität, sowie die ^{2}J(P,P) Kopplung für Verbindung **7e**.

Reaktionskontrolle mit ^{31}P-NMR 24 Std. bei RT:

Verbindung	Rel. Intensität (%)	δ ^{31}P-NMR (ppm)/ ^{2}J(P,P) (Hz)
(**7e**) 1. Isomer	100	+107.3 ppm (d) Cl(^{t}Bu)P-CH_2-P / 49 Hz + 58.0 ppm (d) Cl_3Ge(^{t}Bu)P-CH_2-P / 49 Hz
(**7e**) 2. Isomer	60	+106.3 ppm (d) Cl(^{t}Bu)P-CH_2-P / 35.4Hz + 56.6 ppm (d) Cl_3Ge(^{t}Bu)P-CH_2-P / 35 Hz
7a	11/5	+ 116.5 ppm (s), + 117,5 ppm (s) / -
a*	50	46.8 ppm (s), 48 ppm (s) / -
b*	8	39.5 ppm (s)

Anschließend wurde die Lösung zum Rückfluss erhitzt und nach 4 Std. noch mal auf Raumtemperatur gekühlt. Eine NMR Probe (C_6D_6) wurde abgefüllt, mit Parafilm® luftdicht versiegelt und vermessen. Es waren nur überschüssiges Triphenylphoshin (δ ^{31}P-NMR = -4.8 ppm) und **7a** im NMR zu sehen. Das starke Rauschen der Grundlinie hat nicht erlaubt Verunreinigungen oder andere weitere Peaks zu identifizieren.

5.4.3.3 Darstellung von Bis(*tert*butyltrichlorgermylphosphino)-ethan 6c



6a **6c**

Es wurde zuerst eine Suspension aus $GeCl_2$·Dioxan (1.6 g, 6.9 mmol) in Toluol (20 ml) vorbereitet und bei Raumtemperatur mit Bis(*tert*butylchlorphosphino)ethan **6a** (0.83 g, 3.0 mmol) versetzt. Die entstandene Suspension wurde bei RT gerührt und mittels ^{31}P-NMR spektroskopisch untersucht. Innerhalb von 2 Tage ist das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt, anschließend wurde das überschüssige $GeCl_2$·Dioxan über Celite® abfiltriert und das Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Der entstandenen weißen Feststoff war nicht für eine vollständige Analyse geeignet.

Bis(*tert*butyltrichlorgermylphosphino)ethan **6c**

^{31}P-NMR : RR,SS (RS,SR) δ = 45.3 ppm, P(^{t}Bu)$GeCl_3$, rel. Int. = 100
δ= 42.8 ppm P(^{t}Bu)$GeCl_3$ rel. Int. = 90.

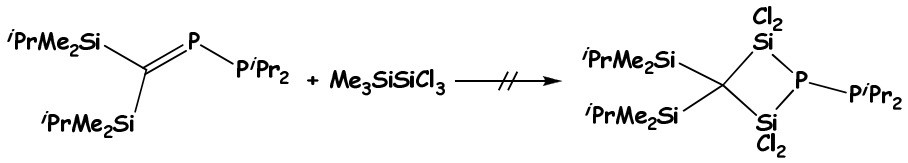
Das mit Parafilm® luftdicht versiegelte NMR Röhrchen wurde 4 Wochen später noch mal vermessen, wobei eine Zersetzung der Verbindung **6c** bei RT zu beobachten war:

NMR Daten der Reaktionsgemisch:

^{31}P-NMR : RR,SS (RS,SR) δ= 45.26 ppm (s), P(^{t}Bu)$GeCl_3$, rel. Int. = 50
δ = 42.77 ppm(s), P(^{t}Bu)$GeCl_3$ rel. Int. = 30
δ = 89.82 ppm (s, breit), P unbekannt (möglicherweise gehört einem Zyklus PPGe), rel. Int. = 100
andere Verunreinigungen im Bereich δ = 45.7 – 68.1 ppm

5.5 Umsetzungen von P-Phosphanyl-Methylenphosphane mit „$SiCl_2$“- und „$GeCl_2$“-Quellen

5.5.1 Umsetzung von P-Di*iso*propylphosphanyl-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)-methylen]phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan

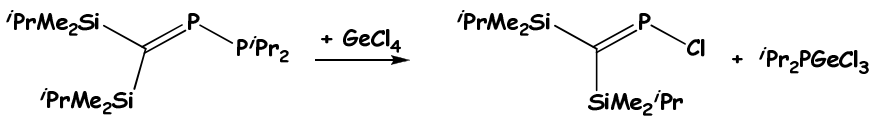


20 **1** **39**

Zu einer Lösung aus Trichlortrimethyldisilan **1** (623 mg, 3.0 mmol) in Pentan (7.5 ml) werden P-Diisopropylphosphanyl-[bis(isopropyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan **20** (880 mg, 2.5 mmol) gegeben. Die rötliche Reaktionslösung wurde 2 Tagen bei RT gerührt und anschließend ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde festgestellt, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Auch nach 2 Wochen Rückfluss konnte keine Umsetzung von P-Diisopropylphosphanyl-[bis(isopropyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan **20** beobachtet werden.

Die Entstehung des erwarteten Produkts 2,2,4,4-Tetrachlor-1-(diisopropylphosphanyl)-3,3-bis(isopropyldimethylsilyl)[1,2,4]phosphadisiletan **39** wurde nicht beobachtet.

5.5.2 Umsetzung von P-Di*iso*propylphosphanyl-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)-methylen]phosphan mit $GeCl_4$

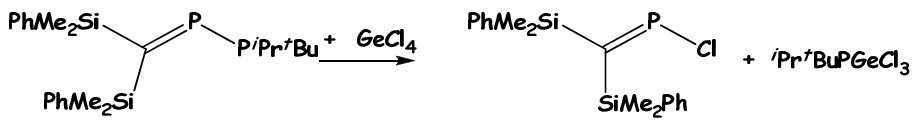


20 **13a** **21a**

Es wurden $GeCl_4$ (0.68 g, 3.17 mmol) und 1 ml C_6D_6 in einen Schlenkkolben vorgelegt. Dazu wurde bei RT P-Di*iso*propylphosphanyl-[bis(*iso*propyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan **20** (1.0 g, 3.17 mmol) langsam zugetropft. Die entstandene dunkelrote Lösung von P-

Di*iso*propylphosphanyl[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]-phosphan **20** entfärbte sich innerhalb von 1 Minute. Die Reaktionslösung wurde in eine NMR Röhrchen umgefüllt, mit Parafilm® luftdicht versiegelt und vermessen. Das ^{31}P-NMR der Reaktionsmischung zeigte die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Bereits 5 min nach der Umsetzung haben sich P-chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** (δ [^{31}P] = 342.2 ppm(s)) und Di(*iso*propyl)trichlorogermylphosphan **21a** (δ [^{31}P] = 47.3 ppm (s))[114] gebildet. Die Reaktion verlief spontan und vollständig. Auch nach mehreren Tagen bei RT war keine Veränderung mehr zu beobachten.

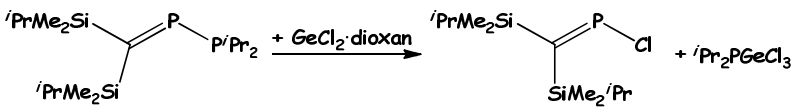
5.5.3 Umsetzung von P-*iso*propyl*tert*butylphosphanyl[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan mit $GeCl_4$



21 **14** **22b**

Eine Lösung aus $GeCl_4$ (357 mg, 1.66 mmol) und 1 ml C_6D_6 wurde vorbereitet und mit P-i*so*propyl*tert*butylphosphanyl-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan **21** (500 mg, 1.19 mmol) versetzt. Die am Anfang rötliche Lösung entfärbte sich spontan. Die Reaktion wurde mit ^{31}P-NMR spektroskopisch untersucht. Bereits nach 10 min ist die vollständige Umsetzung von der Ausgangsamaterial **21** zu beobachten, zugunsten 2 Verbindungen: P-chlor-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan **14** und Isopropyl-tertbutyl-trichlorogermylphosphan **22b** (δ [^{31}P] = 77 ppm (s))[111,114]. Es bildete sich noch ^{t}Bu^{i}PrPCl (δ [^{31}P] = 131 ppm (s)), dessen Intensität innerhalb von 2 Tagen um 20% zunimmt.

5.5.4 Umsetzung von P-Di*iso*propylphosphanyl-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan mit $GeCl_2$·dioxan

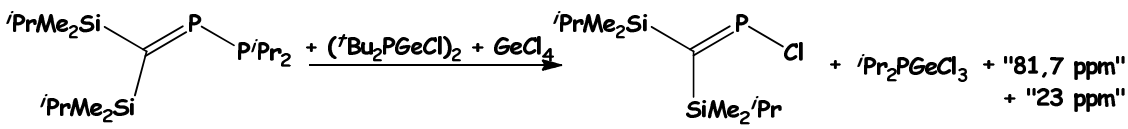


20 **13a** **22a**

Zu einer Suspension aus $GeCl_2$·dioxan (100 mg, 0.43 mmol) (weiße Pulver) in $CDCl_3$ (2 ml) werden P-Di*iso*propylphosphanyl[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **20**

(156 mg, 0.43 mmol)[121] gegeben. Die zunächst entstandene rötliche Suspension entfärbte sich innerhalb wenigen Minuten und die erhaltene gelbe Lösung wird bei RT gerührt. Anschließen wurden 0.7 ml von der Mischung in eine NMR Probe umgefüllt, mit Parafilm® luftdicht versiegelt und vermessen. Das ^{31}P-NMR zeigte die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Innerhalb 2 Stunden Reaktionszeit hatten sich P-chlor-[bis(isopropyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** (δ [^{31}P] = 342.2 ppm(s)) und Diisopropyltrichloro-germylphosphan **22a** (δ [^{31}P] = 48.8 ppm (s))[114] und noch eine Verbindung δ [^{31}P] = 23 ppm(s) gebildet. Die restliche Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und eine neue NMR Probe umgefüllt, luftdicht versiegelt und vermessen. Neben den schon vorher beobachteten Peaks, wurde nach 12 Stunden Reaktionszeit eine weitere unbekannte Verbindung δ= 73.3 ppm ^{2}J(P,P)=4 Hz (d), δ= 23.1 ppm ^{2}J(P,P)=4.1 Hz (d), offensichtlich nicht (^{i}PrMe$_2$Si)2C=P-GeCl$_2$-P^{i}Pr$_2$ **(23)** mit ^{31}P-NMR nachgewiesen.

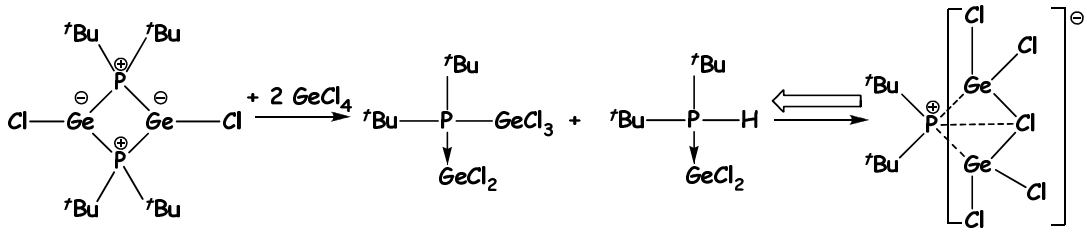
5.5.5 Umsetzung von P-Di*iso*propylphosphanyl[bis(*iso*propyl-dimethylsilyl)methylen]phosphan mit (^{t}BuPGeCl)$_2$/GeCl$_4$



20 **13a** **22a**

Zu einer Suspension aus (^{t}BuPGeCl)$_2$ **(24)** (402 mg, 0.79 mmol) (gelbes Pulver) in 3 ml C_6D_6 wurde in einer Portion P-Di*iso*propylphosphanyl[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **20** (500 mg, 1.59 mmol) zugegeben. Es entstand zunächst eine rötliche Suspension, die bei der Zugabe von GeCl$_4$ (340 mg, 1.59 mmol) sich entfärbte. Anschließend wurden 0.7 ml von der Mischung in eine NMR Probe umgefüllt, mit Parafilm® luftdicht versiegelt und vermessen. Das ^{31}P-NMR zeigte die vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Bereits 5 min nach der Umsetzung haben sich P-chlor-[bis(isopropyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** (δ [^{31}P] = 342.2 ppm(s)) und Diisopropyl-trichlorogermylphosphan **22a** (δ [^{31}P] = 45 ppm (s))[114], sowie noch zwei weitere Verbindungen: δ [^{31}P] = 23 ppm(s), und δ [^{31}P] = 81 ppm(s) gebildet. Diese zwei Verbindungen sind durch Reaktion von (^{t}BuPGeCl)$_2$ mit GeCl$_4$ entstanden. Es wurde ein anderes, von den bisher beschriebenen Versuchen unabhängiges,

Experiment durchgeführt. Bei dieser Umsetzung wurde versucht eine neue Germylenquelle herzustellen und mit spektroskopische Methoden die Umsetzung von das Dimer $(^tBu_2PGeCl)_2$ **(24)** mit $GeCl_4$ nachzuweisen.



24 **26** **27** **36**

Nach der Zugabe von $GeCl_4$ (340 mg, 1.59 mmol) zu einer Suspension von $(^tBuPGeCl)_2$ (402 mg, 0.79 mmol) in Toluol (5 ml), das gelben Pulver **24** wurde zuerst an der Oberfläche rot und bildete eine rote Suspension, die langsam zu einer dunkel-roten Lösung führte. Nach 30 Minuten rühren bei Raumtemperatur entfärbte sich die Lösung nach klar gelb. Eine 0.7 ml Probe wurde aus der Reaktionslösung rausgezogen, in einem NMR Röhrchen mit koaxialem Insert (C_6D_6) umgefüllt und mittels ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. Das Ausgangsmaterial reagiert komplett zu den zwei Verbindungen $^tBu_2(Cl_3Ge)PGeCl_2$ **(26)** und $^tBu_2PHGeCl_2$ **(27)**. Deren Verschiebungen stimmen mit den Literaturdaten[120, 99, 114] überein.

$^tBu_2(Cl_3Ge)PGeCl_2$ **(26)**

^{31}P-NMR : δ=76 ppm (s, $^tBu_2\underline{P}(GeCl_3)$-$GeCl_2$).

$^tBu_2PHGeCl_2$ **(27)**

^{31}P-NMR : δ=23 ppm (s, $^tBu_2\underline{P}H$-$GeCl_2$), $^1J(P,H)$ = 347 Hz.

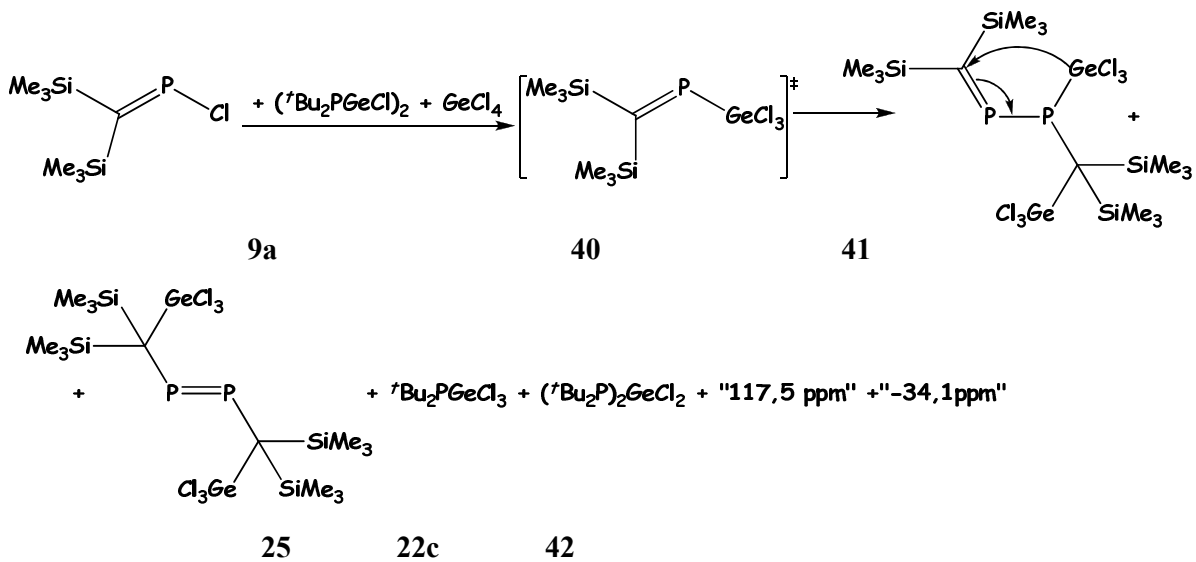
Die Toluol Lösung wurde eine Woche bei RT stehengelassen. Eine kleine Menge eines sehr feines gelbliches Niederschlag setzt sich auf dem Boden ab. Er wird nicht weiter untersucht. Anschließend wird die klare Lösung in einem anderen Schlekkolben umgefüllt. Davon wurden 0.7 ml Reaktionsmischung in eine neue mit koaxial Insert (C_6D_6) NMR Röhrchen umgefüllt, luftdicht versiegelt und vermessen. Überraschenderweise zeigte das ^{31}P-NMR-Spektrum keine Signale für $^tBu_2(Cl_3Ge)PGeCl_2$ **(26)**, und $^tBu_2PHGeCl_2$ **(27)** mehr, sondern nur einen starken, relativ scharf Peak bei δ [^{31}P] = 439 ppm (s) und ein

breiterer, unsymmmetrische Peak, δ [^{31}P] = 435 ppm, abfallend Richtung „439-er“. Die postulierte Verbindung **36** verursacht vermutlich beide vorher beschriebenen Peaks. Von der im Kolben gebliebenen klaren gelben Lösung wurde in Vollvakuum die flüchtigen Bestandteile abgezogen und der entstandene weißen Feststoff in 2 ml C_6D_6 gelöst. Das NMR zeigt zwei Verbindungen ^{t}Bu$_2$(Cl$_3$Ge)PGeCl$_2$ **(26)**, und ^{t}Bu$_2$PHGeCl$_2$ **(27)**. Durch abziehen des C_6D_6 und lösen in Toluol, konnte das Signal bei δ [^{31}P] = 439 ppm (s) nicht wieder beobachtet werden.

Verbindung **36**

^{31}P-NMR : δ = 439 ppm (s, ^{t}Bu$_2$<u>P</u>(GeCl$_2$)$_x$),
δ = 435 ppm (s, breit, ^{t}Bu$_2$<u>P</u>(GeCl$_2$)$_x$).

5.5.6 Umsetzung von P-chloro-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit (^{t}Bu$_2$PGeCl)$_2$/GeCl$_4$



Zu einer Suspension von (^{t}BuPGeCl)$_2$ **(24)** (620 mg, 1.1 mmol) (gelbes Pulver) in 10 ml Toluol wurden bei RT *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan **9a** (500 mg, 1.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich leicht orange. Anschließend wurden $GeCl_4$ (525 mg, 1.1 mmol) dazu gegeben. Das gelbe Pulver **24** wurde zuerst an der Oberfläche rot. Es bildete sich eine rote Suspension, die langsam zu einer dunkelroten Lösung führte. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur entfärbte sich die Lösung nach klar gelb. Eine 0.7 ml Probe wurde aus der Reaktionslösung rausgezogen, in einem

NMR Röhrchen mit koaxialem Insert (C_6D_6) umgefüllt, luftdicht mit Parafilm® versiegelt und ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. In der folgenden Tabelle wurden die Daten präsentiert, die innerhalb von zwei Monaten aufgenommen worden sind.

^{31}P-NMR- Untersuchung (81 MHz):

Zeit	9a rel. Int.	41 rel. Int.	25 rel. Int.	22c rel. Int.	42 rel. Int.	„117.5“ ppm	„-34.5“ ppm
½ h.	100	n.n.	n.n.	60	n.n.	n.n.	35
24 h	100	4	3	64	n.n.	n.n.	30
30 d	15	55	25	100	8	20	10
60 d	n.n.	60	90	100	n.n.	7	n.n.

Eine ^{31}P{^{1}H}-NMR Messung lieferte Informationen über P-H Kopplungen: δ [^{31}P{^{1}H}] = 92.1 ppm (d), ^{3}J(P,H) = 12.4 Hz, δ [^{31}P{^{1}H}] = - 34.5 ppm (d), ^{1}J(P,H) = 208.5 Hz. Verbindung **40** konnte zu keinem Zeitpunkt in der Lösung nachgewiesen werden. Diese Vorstufe wurde nur postuliert. Die Reaktionslösung wurde nicht weiter bearbeitet, da die Verbindung **25** schon literaturbekannt ist[114]. Es wurde nur bei RT gearbeitet, im Gegensatz zur Reaktionen mit $GeCl_2$·Dioxan (die bei 100 °C laufen).

P-Bis-(trimethylsilyl(trichlorgermyl)methyl)trichlorgermylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)-methylen]phosphan **41**:

^{31}P-NMR(81.0 MHz): : δ = + 152 ppm (d, C=<u>P</u>-P, $^1J_{P,P}$ = 236 Hz),
δ = + 78.5ppm (d, C=P-<u>P</u>, $^1J_{P,P}$ = 236 Hz).

Di[bis(trimethylgermyl)(trichlorgermyl)methyl]diphosphen **25**

^{31}P-NMR(81.0 MHz): : δ = + 553.7 ppm (d, <u>P</u>=<u>P</u>).

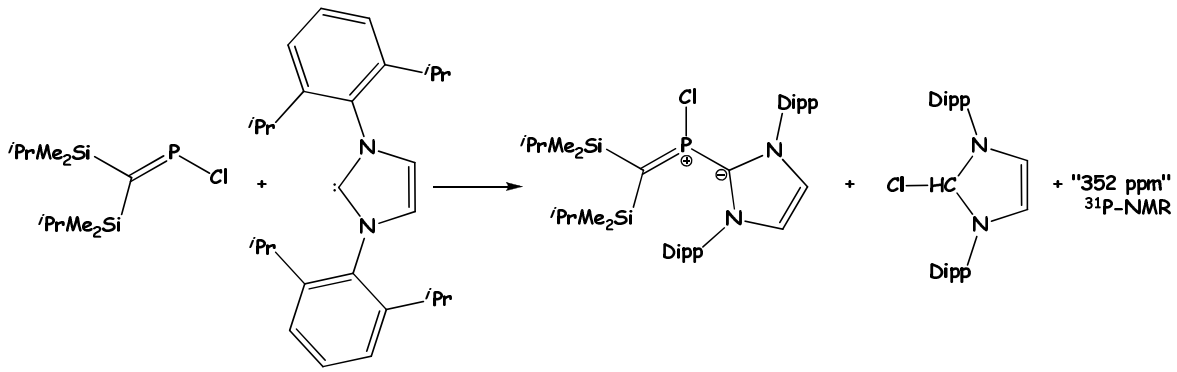
^{t}Bu$_2$PGeCl$_3$ **(22c)**

^{31}P-NMR : δ= + 94.5 ppm (s, ^{t}Bu$_2$<u>P</u>GeCl$_3$)[114]. In der Reaktionslösung die Verschiebung wandert von δ = + 87 ppm am Anfang bis δ = + 93.5 ppm am Ende der Reaktion. ^{3}J(P,H) = 12.4 Hz.

(^{t}Bu$_2$P)$_2$GeCl$_2$ **(42)**

^{31}P-NMR : δ= + 67.2 ppm (s, $^{t}Bu_2\underline{P}GeCl_3$)[114].

5.5.7 Umsetzung mit Arduengo N-heterocyclische Carben. Umsetzung von 13a mit 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl-imidazol-2-yliden



13a **33** **34** **35**

In einem 50 ml Schlenkkolben wurden zu 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl-imidazol-2-yliden **33** (388 mg, 1.0 mmol) in Toluol (5 ml) bei -78 °C P-chloro-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]-phosphan **13a** (280 mg, 1.0 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde bei -80 °C 2 Std. gerührt und anschließend langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der in der Lösung gelblich aussah. Nach 3 Std. wurde die Lösung ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht. Es sind zwei neue Verbindungen entstanden, die eine vom Edukt unterschiedliche Verschiebung aufwiesen: δ [^{31}P] = 321 ppm (s) und δ [^{31}P] = 352 ppm (s). Ein ^{1}H-NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung zeigt die Bildung des Imidazoliumsalzes **35**, (δ [^{1}H] = 10.03 ppm (s), C$\underline{H}$-Cl)[127,128]. In der Tabelle werden die Daten präsentiert, die innerhalb von 8 Tagen aufgenommen worden sind. Es sind nur ausgewählte Messzeiten angegeben.

^{31}P-NMR- Untersuchung (81 MHz):

Zeit	13a rel. Int.	34 rel. Int.	„352 ppm“ rel. Int.
3 Std.	**100**	**6**	**6**
20 Std.	**100**	**15**	**6**
4 Tage	**100**	**22**	**6**
6 Tage	**100**	**44**	**6**
8 Tage	**30**	**100**	**16**

Die NMR Probe war zu verdünnt um in ^{13}C-NMR-Spektrum eine Verschiebung im Carbenen Bereich zu sehen. Die Reaktionslösung verfärbte sich innerhalb von 2 Wochen von gelb über grünlich bis schließlich dunkelbraun. Ein erneutes ^{31}P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt die vollständige Umsetzung von **13a**. Die dunkle Farbe und die Konsistenz der Reaktionslösung nach 2 Wochen deuteten darauf hin, dass eine Polymerisierung der 1,3-Di(2,6-di*iso*propylphenyl-imidazol-2-yliden **33** stattgefunden hatte. Ein Versuch die Mischung von dem Niederschlag durch Filtration zu trennen schlug fehl.

Verbindung **34**

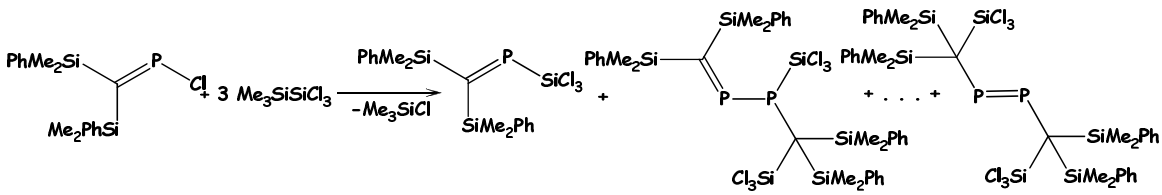
^{31}P-NMR : δ = 321 ppm (s,C=<u>P</u>(Cl)-C

Verbindung **35**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.22 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 1,26 ppm (d, 12 H, CH(C<u>H</u>$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.6 Hz), 2.42 ppm (sept, 4 H, C<u>H</u>(CH$_3$)$_2$, ^{3}J(H,H) = 6.9 Hz), 7.32 ppm (d, 4 H, *meta*-CH, ^{3}J(H,H) = 7,8 Hz), 7.55 ppm (t, 2 H, *para* - CH, ^{3}J(H,H) = 7.7 Hz), 8.13 ppm (s, 4 H, im-H^{4,5}), 10.08 ppm (s, 1 H, im-H^2).

5.6 Umsetzungen von P-Halogen-methylenphosphanen mit 1

5.6.1 Umsetzung von *P*-Chlor-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]-phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan



14 **1** **16** **19** **15a**

a) Mit 3 Eq. $Me_3SiSiCl_3$

P-Chlor-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **14** (520 mg, 1.48 mmol) wurden in C_6D_6 mit Trichlortrimethyldisilan **1** (941 mg, 4.44 mmol) versetzt. Es tratt eine sofortige Reaktion ein. Die Lösung wurde dunkelorange und bekam mit zunehmender Reaktionsdauer eine immer intensivere Rotfärbung. Die Reaktion wurde ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 15 Minuten konnte die Bildung von P-Trichlorsilyl-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **16**, mit einer großen Intensität im ^{31}P-NMR, beobachtet werden. Der Peak verschwand relativ langsam innerhalb von 2 Tagen zugunsten anderer Signale: **19** und $(PhMe_2Si)_2C(SiCl_3)$-PH-$SiCl_3$ (**17a**) (δ ^{31}P = -96 ppm). Von Anfang an wurde auch die Verbindung **18** in ^{31}P-NMR-Spektrum detektiert, dessen Intensität imVerlauf der Reaktion unverändert bleibt: δ ^{31}P = -29.42 (d, ^{1}J(P,P) = 412 Hz), -98.55 (d, ^{1}J(P,P) = 412 Hz). Womöglich könnte es sich um ein Ringsystem handeln; eine eindeutige Aussage ist nicht möglich, da die Verbindung **18** aus dem Gemisch nicht isoliert werden konnte.

P-Trichlorsilyl-[bis(dimethylphenylsilyl)-methylen]phosphan $(PhMe_2Si)_2C{=}P$-$SiCl_3$ **(16):**

^{31}P-NMR(81.0 MHz): C_6D_6 δ = 389.2 ppm (s, C=P) ^{1}J(P,Si) = 236 Hz.

P-Bis-(dimethylphenylsilyl(trichlorsilyl)methyl)trichlorsilylphosphanyl-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **19**:

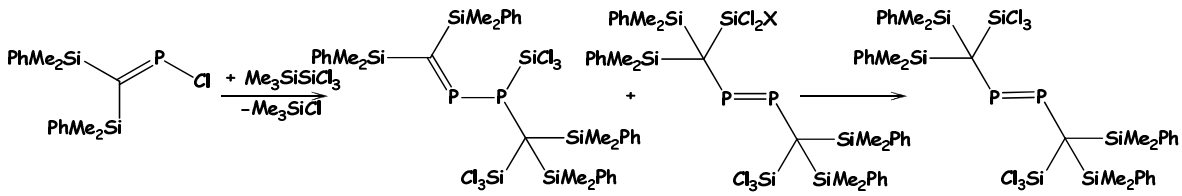
^{31}P-NMR(81.0 MHz): C_6D_6 δ = 417.5 ppm (d, C=<u>P</u>-P, ^{1}J(P,P) = 260 Hz), -21.33ppm (d, C=P-<u>P</u>, ^{1}J(P,P) = 260 Hz, ^{1}J(P,Si) = 169.8 Hz).

Die Reaktion lief nicht vollständig ab, die Reaktionslösung blieb auch nach 2 Monaten bei RT ein Gemisch aus Verbindungen **19**, **18** und dem Diphosphene **15a**. In der Tabelle ist der zeitliche Reaktionsverlauf dargestellt. Es sind nur ausgewählte Messzeiten angegeben.

^{31}P-NMR- Untersuchung (81 MHz):

Reaktions-dauer	14 [rel. Int.]	16 [rel. Int.]	19 [rel. Int.]	17a [rel. Int.]	18 [rel. Int.]	15a [rel. Int.]
15 min	100	80	n.n.	5	30	n.n.
3 d	n.n.	40	100	5	30	n.n.
30 d	n.n.	n.n.	100	n.n.	25	20
60 d	n.n.	n.n.	45	n.n.	20	100

b) Mit 1 Eq. $Me_3SiSiCl_3$



Eine Mischung von P-Chlor-[bis(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan **14** (1.6 g, 4.58 mmol) in 3 ml C_6D_6 und Trimethyl(trichlosilyl)silan **1** (1.04 mg, 5.0 mmol) wurde bei Raumtemperatur gerührt und ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Da kein Überschuss von **1** vorhanden war, hat sich Verbindung **18** nicht und **17a** nur Spurenweise gebildet.

Die Reaktion war spontan, es fing mit der Bildung von **16** an, welche nach 1 Tag verbraucht war zugunsten der Verbindung **19** und anschließend **15a.** Die nach 30 Tagen NMR-Spektren der braune Reaktionslösung zeigen ein Gemisch von Verbindungen **15a** und **19** imVerhältnis 95 : 5.

Interessant ist die Konkurenzreaktion der Bildung eines asymmetrischen Diphosphenes **15b** δ^{31}P = 561.9 (d, ^{1}J(P,P) = 620.5 Hz), 502.5 (d, ^{1}J(P,P) = 620.5 Hz), welches aber nur in sehr

kleinen Mengen entstand. Innerhalb einer halbe Stunde nach dem Zugabe wurde bereits eine Vorstufe beobachtet δ ^{31}P = 401.9 (d, ^{1}J(P,P) = 597 Hz), 332.3 (d, ^{1}J(P,P) = 597 Hz), die nach 1 Std. nicht mehr vorhanden war. Verbindung **15b** wurde innerhalb von 10-14 Tage verbraucht, so dass am Ende der Reaktion nur **15a** in Diphosphenenbereich zu beobachten war.

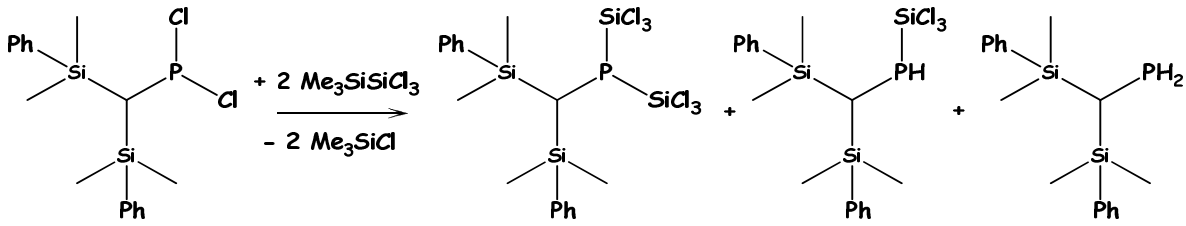
Nach der Entfernung der flüssigen Bestandteilen im Vakuum hinterblieb ein braunes Öl, das mit wenig $CDCl_3$ aufgenommen wurde. Bei RT konnten orange Kristalle von **15a** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Di[bis(dimethylphenylsilyl)(trichlorsilyl)methyl]diphosphen **15a**

^{1}H-NMR:	δ = 0.7 (s, C<u>H</u>$_3$, 6H), 0.35 (s, C<u>H</u>$_3$, 6H) Diastereotope $(CH_3)_2Si$, 7.45 (d,"t", *ortho*, 2H), 7.23-7.29 (m, *para*, 1H), 7.15-7.22 (m, *meta*, 2H); Zuordnung der Phenylprotonen H,C-HSQC und H,C-HMBC.
^{13}C-NMR:	δ = 0.88 („t", <u>C</u>H$_3$), 2.86 („t", <u>C</u>H$_3$), 40.9 (m, <u>C</u>(SiCl$_3$)(SiMe$_2$Ph)$_2$ 127.7 (s, m - C), 129.9 (s, p - C), 135.6 (s, o - C), 136,7 (s, ipso - C); Zuordnung der Phenylkohlenstoff Atome H,C-HSQC.
^{29}Si-NMR:	δ = - 4.3 (br. s, <u>Si</u>Me$_2$Ph, Integr. 2Si), - 7.1 (br. s, <u>Si</u>Cl$_3$, Integr. 1Si);
^{31}P-NMR :	δ = 573.6 (s, <u>P</u>=<u>P</u>).
MS(EI):	*m/z* (%)= 895.9 [M$^+$, 4], 880.9 [(M-CH$_3$)$^+$, 1], 761 [(M-SiCl$_3$)$^+$, 1], 743.8 [(M-SiCl$_3$-CH$_3$)$^+$, 1], 723.9 [(M-SiCl$_4$)$^+$, 4], 478.9 [(M-(C(SiCl$_3$)(SiMe$_2$Ph)$_2$)$^+$, 3], 135 [(SiMe$_2$Ph)$^+$, 100], 62.9 [(P=P)$^+$, 22].
Elementaranalyse:	Summenformel:$C_{34}H_{44}Cl_6P_2Si_6$, Molmasse: 895.91 g/mol

	C	H	Cl
Ber. (%):	45.58	4.95	23.74
Gef. (%):	43.55	5.02	-

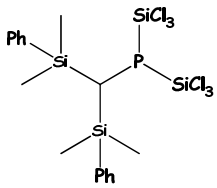
Umsetzung von Bis(dimethylphenylsilyl)methyl-dichlorphosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan



30 **17b** **17c** **17d**

Es wurden Bis(dimethylphenylsilyl)methyl-dichlorphosphan **30** (192.5 mg, 0.5 mmol) in 4 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurden Trichlortrimethyldisilan **1** (228.25 mg, 1.1 mmol) bei RT gegeben und weitere 2 Stunden gerührt. Schon nach der Zugabe färbte sich die Lösung intensiv gelb. Anschließend wurde die Lösung eingeengt und der Rückstand in 1 ml $CDCl_3$ gelöst, in ein NMR-Rohr umgefüllt, luftdicht mit Parafilm® versiegelt und gemessen.

In der Reaktionsmischung wurde ein Hauptprodukt **17b** sowie zwei Nebenprodukte **17c** und **17d** identifiziert, deren Intensitäten in ^{31}P-NMR lagen im Verhältnis 100 : 5 : 7. Die Nebenprodukte waren als Folge einer partiellen Hydrolyse entstanden. Deren Intensität war zu niedrig um eine Trennung zu versuchen. Das Ziel dieses Versuches war nur zu überprüfen ob Verbindung **17a** durch diese Methode hergestellt werden konnte.



Verbindung **17b**

^{1}H-NMR: δ = 0.26 ppm (s, 6H, C<u>H</u>$_3$ (a), ^{4}J(P,H) < 1 Hz, ^{2}J(C,H) = 6.6 Hz), 0.37 ppm (s, 6H, C<u>H</u>$_3$ (b), ^{4}J(P,H) < 1 Hz, ^{2}J(C,H) = 6.0 Hz), +1.13 ppm (d, 1H, C<u>H</u>-P (c), ^{2}J(P,H) = 10.2 Hz), 7.16 - 7.25 (m, C<u>H</u>-Arom.), 7.26 - 7.30 (m, C<u>H</u>-Arom.);

^{13}C-NMR: δ = -0.83 ppm (d, <u>C</u>H$_3$ (a), ^{3}J(P,C) = 4.9 Hz), +1.19 ppm (d, <u>C</u>H$_3$ (b), ^{3}J(P,C) = 5.5 Hz), +3.9 ppm (d, <u>C</u>H-P (c), ^{1}J(P,C) = 54.5 Hz),

+127.48 ppm (s, *m*-C), +128.98 ppm (s, *p*-C),), +133.27 ppm (s, *o*-C), +137.79 ppm (d, ipso-C , $^{3}J(P,C) = 3.35$ Hz);

^{29}Si-NMR: δ = 0.4 ppm (d, $\underline{Si}Me_2Ph$, $^{2}J(P,Si) = 8$ Hz), +7.3 (d, $\underline{Si}Cl_3$, $^{1}J(P,Si) = 86$ Hz);

^{31}P-NMR : δ = -85.07 ppm (s, $^{2}J(P,H) = 9.9$ Hz, ^{29}Si Satelliten $^{1}J(P,Si) = 86$ Hz, ^{13}C Satelliten $^{1}J(P,C) = 54.5$ Hz).

Verbindung **17c:**

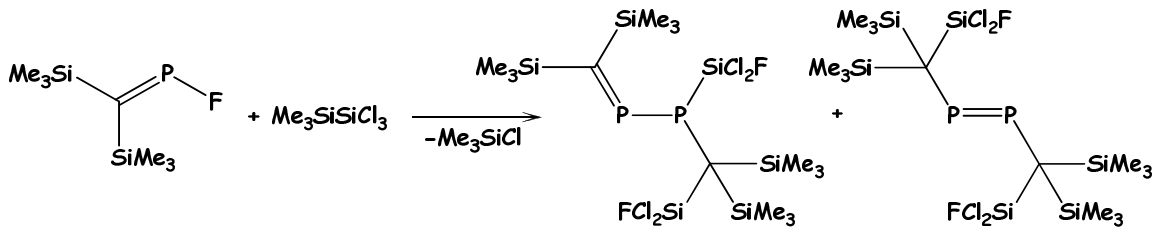
^{31}P-NMR : δ = -127.99 ppm (P,H-gekoppelt d, $|^{2}J_{P,H} + {}^{1}J_{P,H}| = 198$ Hz).

Verbindung **17d:**

^{31}P-NMR : δ = -145.31 ppm (P,H-gekoppelt d,t, N(äußere Abstand) = 390 Hz).

5.6.2 Umsetzung von *P*-Halogen-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)disilan (X = F, Cl, I, CN)

5.6.2.1 X = F



9b **12b** **11b**

Eine Mischung aus *P*-Fluor-bis(trimethylsilyl)methylen-phosphan **9b** (0.7g, 3.36 mmol), C_6D_6 (0.5 ml), Pentan (5 ml) und Trichlortrimethyldisilan **1** (0.74 g, 3.53 mmol) wurde bei Raumtemperatur gerührt und ^{31}P NMR-spectroskopisch verfolgt. Schon nach 3 Tagen zeigte das Spektrum eine Mischung aus zwei Rotamere **12b**, zwei AMX Systeme, die im ^{31}P NMR sehr nah zueinander kommen:

Rotamerengemisch (AMX Systeme):

δ (^{31}P)	**^{1}J(P,P)**	**J(P,F)/ J(P,Si)**
δ_A= 395.2 ppm (C=P-P)	254.2 Hz	24.5 Hz/ -
δ_M= -28.3 ppm (C=P-P)		< 1 Hz/ 167.5 Hz
δ_A= 394.2 ppm (C=P-P)	260.0 Hz	30 Hz / -
δ_M= -47.9 ppm (C=P-P)		19.8 Hz / -

Das ^{19}F NMR Spektrum ist nicht vollständig aufgelöst, da die F-Atome nicht immer mit P koppeln. Für den ersten Rotamer J(P,F) = 25 Hz, und J(P,F) < 1 Hz, δ ^{19}F = -92.43 ppm (d, das X Teil eines AMX Spektrum P-SiCl$_2$F), δ ^{19}F = -111.5 ppm (s, X Teil eines AMX Spektrum C-SiCl$_2$F). Für den zweiten Rotamer wurde die Verschiebung δ ^{19}F = -94.62 ppm zugeordnet (d,d, (AMX) N(äußere Abstand) = 42 Hz, P-SiCl$_2$F). Die Mischung wurde dann für 20 Tage bei 40 °C erhitzt. Beide Rotameren wurden verbraucht, um das Diphosphene **11b** zu bilden. Nach einer Reaktionszeit von 40 Tage ist die Umsetzung zu Diphosphene 80%. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und 0.5 ml Pentan daraufgegeben. Die orange Lösung wurde dann im Tiefkühlschrank bei -20 °C stehengelassen. Nach 4-5 Tage bildeten sich farblose Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: (0.45 g, 43%); fp: 240°C.

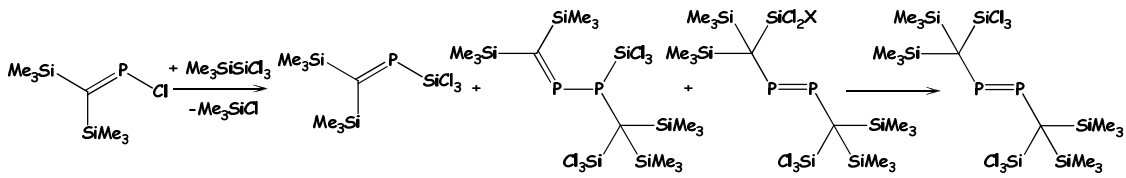
Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)methyl]diphosphen **11b**

^{1}H-NMR:	δ= 0.35 ppm (s, 36H, Si(C<u>H</u>$_3$)$_3$);
^{13}C-NMR:	δ= 2.6 ppm ("t", (AA'X), N(äußere Abstand)=4.3 Hz, Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$);
^{29}Si-NMR:	δ= -20.5 ppm (d, (AX),<u>Si</u>Cl$_2$F, ^{1}J(Si,F) = 340 Hz), 2.3 ppm (s, br., <u>Si</u>Me$_3$);
^{19}F NMR	δ= -86.0 ppm ("t", (AA'XX'), 4 Linien N(äußere Abstand)=|J_{AX}+$J_{AX'}$|=100.3 Hz, SiCl$_2$<u>F</u>);
^{31}P-NMR :	δ= 565.4 ppm ("t", (AA'XX'), 4 Linien N(äußere Abstand)=|J_{AX}+$J_{AX'}$|= 100.3 Hz, P=<u>P</u>);
MS(EI, 70eV):	*m/z* (%)= 614, M$^+$.

Elementaranalyse: Summenformel: $C_{14}H_{36}Cl_4F_2P_2Si_6$, Molmasse: 895.91 g/mol

	C	H	Cl
Ber. (%):	22.8	5.86	23.06
Gef. (%):	24.12	5.76	25.13

5.6.2.2 X = Cl



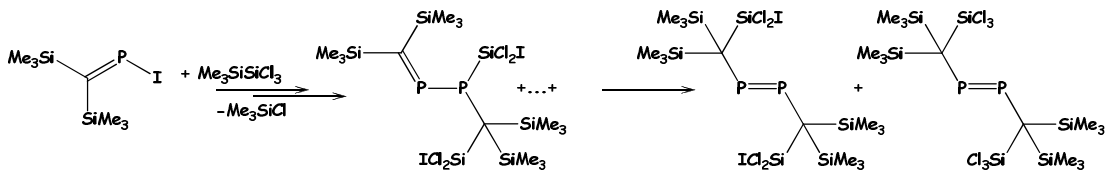
9a **10a** **12a** **31** **11a**

Methode 1: Eine Mischung aus *P*-chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9a** (4.5 g, 20 mmol) und Trichlortrimethyldisilan **1** (5.0 g, 24.0 mmol) in Heptan (20 ml) wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Das ^{31}P NMR zeigte die Entstehung von **10a** und **12a** in sehr kleinen Mengen. Um **9a, 10a** und **12a** vollständig zu verbrauchen, wurde die Reaktionsmischung für 20 Tage zum Rückfluss gebracht. Die Reaktionskontrolle mittels ^{31}P NMR zeigte nach 5 Tage Rückfluss die Entstehung eines asymmetrischen Diphosphenes: δ = 569.1 ppm, ^1J(P,P) = 616 Hz, 504.7 ppm, ^1J(P,P) = 616 Hz (P=P), das auch innerhalb wenige Tage verbraucht wurde zugunsten **11a**. Die dunkel braun Verunreinigungen wurden dann über Celite filtriert, das Filtrat bis auf 4 ml eingeengt, 3 ml Pentan drauf gegeben und bei -20°C im Tiefkühlschrank stehen gelassen. Es wurde der orangen Feststoff **11a** (4.4 g, 6.8 mmol, 64.5%) erhalten.

Methode 2: Eine Mischung aus *P*-chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9a** (224 mg, 1.0 mmol) und Trichlortrimethyldisilan **1** (414 mg, 2.0 mmol) in Toluol (2 ml) wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im ^{31}P NMR lies sich **12a** als Hauptprodukt identifizieren. **11a** hatte eine Intensität von 10%, und das asymmetrische Diphosphene **31** lies sich in Spuren nachweisen. Die Menge an **12a** war ausreichend um die Signale m^{29}Si NMR zuzuordnen (C_6D_6): δ = 5.1 pm (dd, ^{2}J(Si,P) = 47.9 Hz, ^{3}J(Si,P) = 9.5 Hz, P=C<u>Si</u>Me$_3$), 2.4 ppm (dd, ^{2}J(Si,P)= 12 Hz, ^{3}J(Si,P) = 8.7 Hz, P=C<u>Si</u>Me$_3$), 2.9 ppm (dd, ^{1}J(Si,P) = 172 Hz, ^{2}J(Si,P) = 10.1 Hz, C-P-<u>Si</u>Cl$_3$), -0.6 ppm (dd, ^{2}J(Si,P)= 40.92 Hz, ^{3}J(Si,P) = 24.1 Hz, P-C-<u>Si</u>Cl$_3$), 0.9 ppm (d, ^{2}J(Si,P) = 4.7 Hz , ^{3}J(Si,P) < 1 Hz) C(<u>Si</u>Me$_3$)$_2$.

Anschließendes Erhitzen in Toluol lieferte Diphosphen **11a**, unter Verbrauch von **12a** und **31**. Es ist unnötig weitere Aufarbeitung zu beschreiben, da **11a** schon eine bekannte Verbindung ist.

5.6.2.3 X = I



9c **12c** **11c** **11a**

Eine Lösung aus *P*-iod-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan **9c** (2.04 g, 6.41 mmol) und Trichlortrimethyldisilan **1** (1.33 g, 6.41 mmol) in Pentan (30 ml) wurde unter Rückfluss eine Woche lang gerührt. Die entstandene Suspension (ein gelber Feststoff war ausgefallen) wurde anschließend auf RT gebracht und ^{31}P-NMR-spektroskopisch untersucht.

In der Tabelle sind sowohl die NMR-Verschiebungen der Verbindungen präsentiert, als auch deren Kopplungen wenn es sich um eine P-P Bindung handelt.

Reaktionskontrolle (7 Tage Rückfluss in Pentan):

Verbindung	Rel. Intensität (%)	δ ^{31}P-NMR (ppm)/ ^{1}J(P,P) (Hz)
9c	100	362 (s) / -
12c	8	+ 399.6 ppm (d) C=P / 231 +60.1 ppm (d) C=P-P / 231
31(asym.)	5	+ 569.1 ppm (d) P=P / 616 + 504.7 ppm (d) P=P / 616
11c (sym.)	15	+ 581.1 ppm (s) / -
11a(sym.)	50	+ 579.6 ppm (s) / -

Während die oben genannten Verbindungen, anhand der Analogie mit dem Zanin/Karnop Mechanismus identifiziert werden konnte, werden in der nächste Tabelle 3 noch nicht geklärte Verbindungen gezeigt, die zu dem gleichen Zeitpunkt mit NMR- Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.

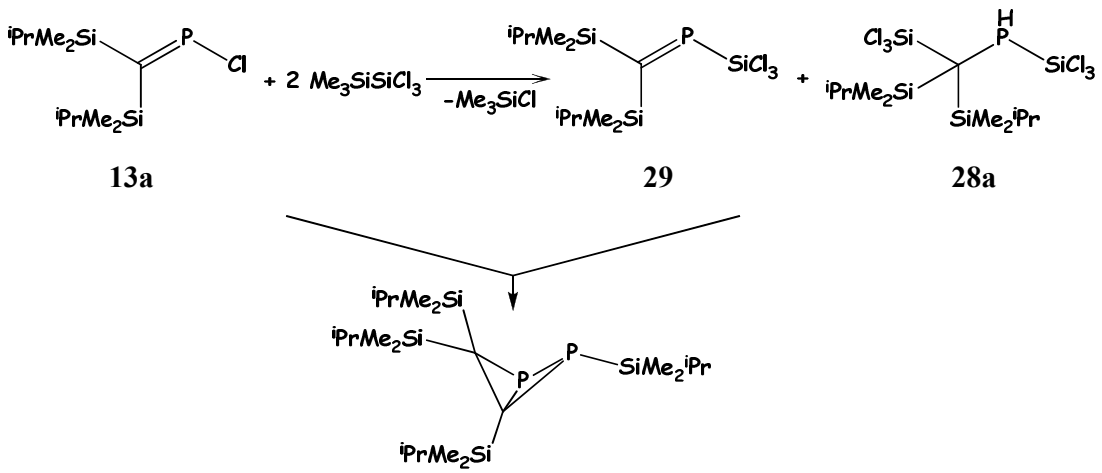
Verbindung	Rel. Intensität (%)	δ ^{31}P-NMR (ppm)/ $^{1}J_{P,P}$ (Hz)
a	5	+ 411 ppm (d) C=P / 242 -53.7 ppm (d) C=P-$SiCl_2$-P / 242
b	7	-60.7 ppm (d) / 222 -117.9 (d) / 222
c	5	-89.0 ppm (d) / 165 -190.2 (d) / 165

Die Reaktionsmischung wurde weitere 2 Wochen unter Rückfluss in Pentan gerührt (**9c** aprox. 90% verbraucht) und anschließend aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde in Ölpumpenvakuum entfernt und mit 2 ml Pentan versetzt. Die orange trübe Lösung wurde dann im Tiefkühlschrank bei -20° C stehen gelassen und nach 4-5 Tage bildete sich ein oranger Feststoff. Nach dem Filtrieren über eine Fritte wurde mit wenig Pentan gewaschen. Das ^{31}P-NMR zeigte eine Mischung aus **11a** und **11c** im Verhältniss 3 : 1.

Alle Versuche die zwei Verbindungen zu trennen blieben erfolgloss.

5.6.3. Umsetzungen von *P*-X-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]-phosphan mit Trichlortrimethyldisilan (X = Cl, F, I)

5.6.3.1 X = Cl



13a **29** **28a**

32

Eine Mischung aus *P*-chlor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13a** (0.5 g, 1.78 mmol) in C_6D_6 (0.3 ml) und Trichlortrimethyldisilan **1** (0.70 g, 3.5 mmol, 2.0 eq) wurde bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb der ersten 5 bis 10 Minuten nach der Umsetzung tratt eine Rotfärbung ein, die eine sehr schnelle Bildung des **29** indizierte. Aus der Mischung wurde eine 0.7 ml NMR Probe abgenommen, abgeschmolzen und gemessen. Die Signale für **29** waren über mehrere Wochen stabil, aber deren Intensität zeigt eine Umsetzung von maximal 35 - 40% (nach 2 Tagen waren schon **13a** und **29** im Verhältniss 50 : 45, danach immer weniger **29**. Eine teilweise hydrolisierte Verbindung war auch in ^{31}P-NMR zu sehen: **28a** (δ = -93 ppm, $^1J(P,Si)$ = 128.8 Hz, $^1J(P,H)$ = 220 Hz).

P-Trichlorosilyl-bis(dimethyl*iso*propylsilyl)methylen-phosphan **29:**

^{29}Si NMR (C_6D_6)	δ= 7.9 ppm, $^2J(P,Si)$ = 32.28 Hz, (d,$\underline{Si}(CH_3)_2{}^iPr$); 1.9 ppm, $^2J(P,Si)$ = 11.4 Hz (d, $\underline{Si}(CH_3)_2{}^iPr$); -0,.1 ppm, $^1J(P,Si)$ = 248.4 Hz (d, $\underline{Si}Cl_3$);
^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6):	δ = 377.2 ppm, $^1J(P,Si)$ = 249.2 Hz $^2J(P,Si)$ = 32.3 Hz.

Nach 6-7 Wochen waren sowohl **13a** als auch **29** vollständig verbraucht und eine neue bizyklisches Verbindung entsteht: **32**, mit Eliminierung von $SiCl_4$.

^{31}P NMR (81 MHz, C_6D_6): δ= -117.0 ppm (d), -129 ppm (d), $^1J(P,P)$= 189 Hz.

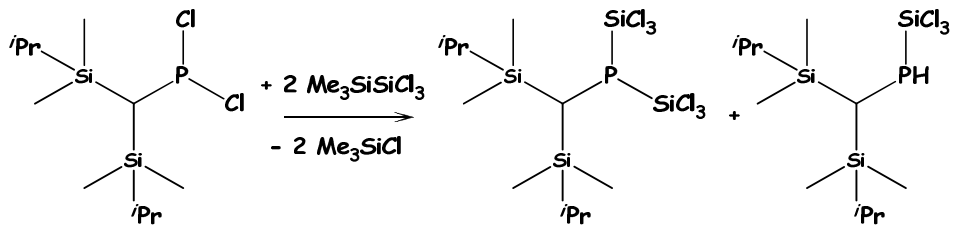
Weitere Versuche nBu_4PCl oder $SiCl_4$ als Katalysator zu benutzen führten zu keinem anderen Ergebnis. Eine Disproportionierung von **1** im Gegenwart von P-Chlor-Phosphaalken **13a** wurde nicht beobachtet.

Innerhalb von 2 Monaten Reaktionszeit bildet sich, als Folge einer Nebenreaktion, ein weiteres unbekannten Verbindung:

^{31}P NMR	AMX System
(81 MHz, C_6D_6):	δ_A = 184.7 ppm (d,d), $^1J(P_A,P_M)$ = 149 Hz, $^2J(P_A,P_X)$ = 111.9 Hz, $^1J(P_A,H)$ = 14.7 Hz;
	δ_M = 28.3 ppm (d,d), $^1J(P_A,P_M)$ = 149 Hz, $J(P_M,P_X)$ = 141.5 Hz;
	δ_X = -55.9 ppm (d,d), $^2J(P_A,P_X)$ = 111.9 Hz, $J(P_M,P_X)$ = 141.5 Hz.

Die Natur der letzten neuen Verbindung bleibt ungeklärt. Allein auf Basis der ^{31}P-NMR Spektren können keine Aussagen gemacht werden. Diese Verbindung wurde nur in Reaktionslösung beobachtet, und seine geringe Konzentration erlaubte uns nicht weiter diese zu isolieren.

Umsetzung von Bis(*iso*propyldimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan mit Trimethyl(trichlorsilyl)silan



36 **28b** **28c**

Es wurden Bis(*iso*propyldimethylsilyl)methyl(dichlor)phosphan **36** (158 mg, 0.5 mmol) in C_6D_6 (2 ml) vorgelegt. Dazu wurde Trichlortrimethyldisilan **1** (228 mg, 1.1 mmol) gegeben und weitere 2 Stunden gerührt. Schon nach der Zugabe färbte sich die Lösung intensiv gelb. Anschließend wurde die Lösung in ein NMR-Rohr umgefüllt, luftdicht mit Parafilm® versiegelt und gemessen. In der Reaktionsmischung wurden ein Hauptprodukt **28b** und ein Nebenprodukt **28c** identifiziert, dessen Intensitäten im ^{31}P-NMR im Verhältnis 100 : 4 vorlagen. Das Ziel dieses Versuches war lediglich zu überprüfen, ob Verbindung **28a** durch diese Methode hergestellt werden konnte.

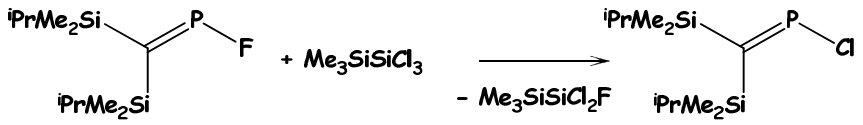
Verbindung **28b**

^{31}P-NMR : δ = -80.05ppm (s, $^{2}J(P,H)$ = 10.4 Hz, ^{29}Si Satelliten $^{1}J(P,Si)$ = 86.8 Hz, ^{13}C Satelliten $^{1}J(P,C)$ = 40.31 Hz,).

Verbindung **28c:**

^{31}P-NMR : δ = -124.5 ppm (P,H-gekoppelt d, $|^{2}J_{P,H} + {}^{1}J_{P,H}|$ = 196.6 Hz, ^{29}Si Satelliten $^{1}J(P,Si)$ = 86.1 Hz).

5.6.3.2 X = F



13b **1** **13a**

Zu einer Lösung aus *P*-fluor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13b** (628 mg, 2.0 mmol), Pentan (4 ml) und C_6D_6 (1 ml) wurde bei RT Trichlortrimethyldisilan **1** (456 mg, 2.2 mmol) dazugegeben und mehrere Tage bei RT gerührt. Aus der Reaktionsmischung wurde eine NMR-Probe vorbereitet, mit Parafilm luftdicht versiegelt und spektroskopisch untersucht.

Schon nach 3 Tage war ein Halogenaustausch zwischen *P*-Fluor-[bis(dimethyl*iso*propylsilyl)methylen]phosphan und Trimethyl(trichlorsilyl)silan, aber auch andere kleine Signale zu beobachten:

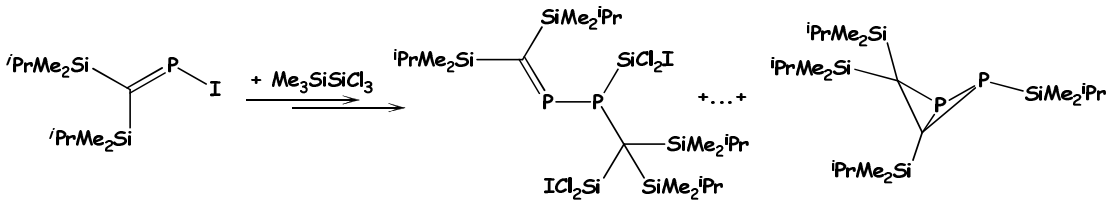
^{31}P NMR (C_6D_6): δ= 380.8 ppm (s)
δ= 454.4 ppm(s)
δ= 267-272 ppm (CH-$\underline{P}F_2$) N(äußere Abstand) = 1167 Hz.

Nach 14 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, da das Ziel des Experiment einen anderen war als ein Halogenautausch zu beobachten; in der Tabelle werden die Daten präsentiert, die innerhalb von 2 Wochen aufgenommen wurden.

^{31}P-NMR:

Reaktions-dauer	13b [rel. Int.]	13a [rel. Int.]	a [rel. Int.]	b [rel. Int.]	c [rel. Int.]
30 min	100	n.n.	n.n.	n.n.	2
3 d	100	5	n.n.	n.n.	10
10 d	100	25	7	15	20
14 d	100	33	7	20	25

5.6.3.3 X = I



13c **37** **32**

Versuch 1.

Eine Mischung aus *P*-fluor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13c** (1.05 g, 2.8 mmol) in C_6D_6 (1 ml) und Trimethyl(trichlosilyl)silan **1** (0.704 g, 3.4 mmol, 1.2 eq) wurde bei RT gerührt. Aus der Reaktionsmischung wurde nach 2 Std. eine NMR-Probe vorbereitet, mit Parafilm luftdicht versiegelt und Spektroskopisch untersucht. Die Verbindung **37** konnte als drei Isomeren, die als Dublett von Dublett im ^{31}P-NMR vorkommen, nachgewiesen werden. Innerhalb 1 Woche nahm dessen Intensität zu (**13c** : **37** = 1:1).

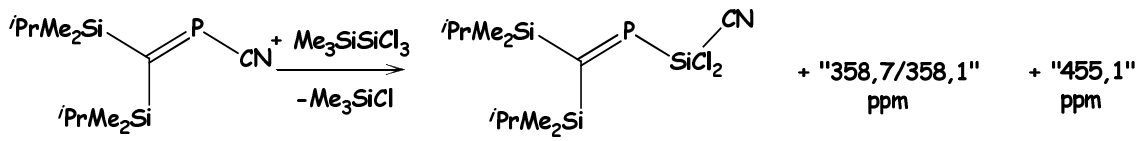
Versuch 2.

Eine Mischung aus **13c** (1.57 g, 4.28 mmol) und (1.0 g, 4.82 mmol) **1** in Pentan (5 ml) wurde bei 36 °C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Wochen konnten im ^{31}P-NMR folgende Verbindungen nachgewiesen werden:

Verbindung	Rel. Intensität (%)	δ ^{31}P-NMR (ppm)/ $^{1}J_{P,P}$ (Hz)
13c	40	360 (s) / -
37 **3 Isomeren**	25	+399 ppm (d) C=P-P / 314 + 51.0 ppm (d) C=P-P / 314
	55	+399 ppm (d) C=P-P / 311.2 + 37.7 ppm (d) C=P-P / 311.2
	25	+ 372 ppm (d) C=P-P / 292 -80.0 ppm (d) C=P-P / 292
32	100	-117.0 ppm (d) / 189 -129.0 ppm (d) / 189

Es konnten aus der Mischung weder durch Kristallisation noch durch fraktionierende Destillation **37** noch **32** getrennt werden.

5.6.3.4 X = CN (Pseudohalogen)



13d **38**

Eine Lösung aus *P*-Fluor-[bis(*iso*propyldimethylsilyl)methylen]phosphan **13d** (298 mg, 1.1 mmol) und Trimethyl(trichlosilyl)silan **1** (207 mg, 1.0 mmol) in Pentan (3 ml) wurde bei RT gerührt und NMR- Spektroskopisch untersucht. Innerhalb von 7 Tagen bildete sich langsam das Hauptprodukt bei δ [^{31}P] = 383.8 ppm (s), das wir dem Verbindung **38** zugeordnet haben. Die Reaktion ist nicht selektiv.

^{31}P-NMR Reaktionskontrolle:

Reaktions-dauer	13d [Rel. Int]	38 [Rel. Int]	„358,7“/„358,1“ [Rel. Int]	„455,1“ [Rel. Int]
2 h	100	**7**	n.n.	n.n.
2 d	100	**10**	n.n.	3
7 d	100	**25**	13/5	20

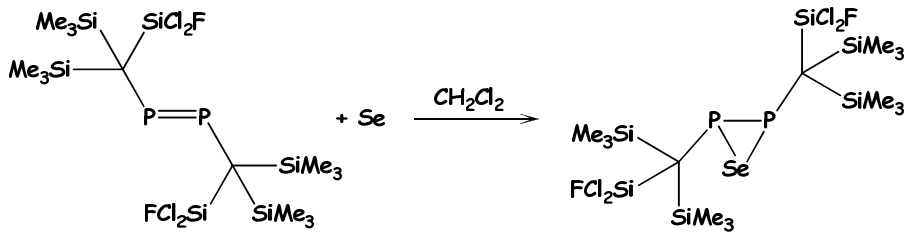
Der Versuch wurde mit gleichen Mengen wiederholt, diesmal in 5 ml Hexan unter Rückfluss.

Um die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch zu untersuchen wurde die rötliche Lösung gekühlt, eine NMR Probe in C_6D_6 umgefüllt, die Röhrchen mit Parafilm® luftdicht versiegelt und gemessen. Die Verbindungen bei 358.7 / 358.1 ppm und 455,1 ppm, die als Nebenprodukte in dem ersten Versuch vorkommen, sind jetzt Hauptprodukt (358.7 / 358.1 ppm) und Verunreinigung (455.1 ppm). Der Insertionsprodukt **38** wird beim Erhitzen in Hexan innerhalb von einem Tag völlig zerstört. Das Produkt bei 358.7 / 358.1 ppm konnte aus der Reaktionsmischung nicht mehr isoliert werden.

^{31}P-NMR Reaktionskontrolle:

Reaktions-dauer	13d [Rel. Int]	38 [Rel. Int]	„358.7“/„358.1“ [Rel. Int]	„455.1“ [Rel. Int]
6 h	100	40	**50/20**	10
2 d	4	n.n.	**100/45**	n.n.
4 d	n.n.	n.n.	**100/46**	n.n.

5.6.4 Umsetzung von Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]diphosphen mit Selen



11b **31**

Zu einer gelbe Lösung aus Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]diphosphen **11b** (631 mg, 1.01 mmol) in Dichlormethan (7.5 ml) wurde bei RT graues Selenpulver (89 mg, 1.13 mmol) gegeben. Die entstandene Suspension wurde über mehrere Tage bei RT gerührt und ^{31}P-NMR spektroskopisch verfolgt. Schon nach 4 Tage wurde die Reaktionsmischung leicht grün, aber das Ausgangsmaterial war nur bis zu ungefähr 20% reagiert. Nach 3 Wochen war die Umsetzung vollständig. Es wurde vom überschüssigen Selen über Celite® filtriert, das Filtrat bis zu 2 ml eingeengt und bei -20 °C in Tiefkühlschrank hingestellt. Es wurden feine farblose Kristalle erhalten, die für Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Ausbeute betrug (580 mg, 0.84 mmol, 71%) **31**.

Di[bis(trimethylsilyl)(dichlorfluorsilyl)-methyl]selenadiphosphiran **31**

^{1}H-NMR:	δ= 0.37 ppm (s); 0.3 ppm (s) Si(C<u>H</u>$_3$)$_3$, (X Teile von AA'X- Systemen)
^{13}C-NMR:	δ= 2.6 ppm; 3.3 ppm („pseudo-t", Si(<u>C</u>H$_3$)$_3$, Linienabstände 5.8 bzw. 9.6 Hz) (jeweils X Teile von AA'X- Systemen),
^{77}Se-NMR:	δ= -193.0 ppm, (t, J(P,Se) = 140 Hz, P$_2$<u>Se</u>);
^{29}Si-NMR:	δ= -16.76 ppm (d, „pseudo-t", ^{1}J(F,Si) = 343 Hz, ", ^{2}J(P,Si) = 16 Hz, <u>Si</u>Cl$_2$F),
	+3.7 ppm (d, „pseudo-t", ^{3}J(F,Si) = 56 Hz, ^{2}J(P,Si) = 14Hz, <u>Si</u>Me$_3$);
^{19}F NMR	δ= -95.39 ppm („t", (AA'XX'), N(äußere Abstand) = $\lvert J_{AX}+J_{AX'}\rvert$ = 56.9 Hz, SiCl$_2$<u>F</u>);
^{31}P-NMR :	δ= -63.01 ppm („t", (AA'XX'), N = $\lvert J_{AX}+J_{AX'}\rvert$ = 56.95 Hz, Se<u>P</u>$_2$, J(P,Se) = 140 Hz);
MS(EI, 70eV):	*m/z* (%)= 692 [M$^+$, 3], 677 [(M-CH$_3$)$^+$, 2], 657 [(M-Cl)$^+$, 1], 588 [(M-

7(CH_3))$^+$, 1], 458 [(M-3($SiMe_3$)-CH_3)$^+$, 15], 417 [(M-C($SiMe_3$)$_2$($SiCl_2F$))$^+$, 2], 73 [($SiMe_3$)$^+$, 100, Basispeak].

EA: Summenformel:$C_{14}H_{36}Si_6Cl_4F_2P_2Se$ Molmasse: 693.668 g/mol

	C	H	Cl
Ber. (%):	24.24	5.23	20.47
Gef. (%):	23.99	5.35	19.84.

6 Literatur

[1] (a) D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261; (b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schiling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.

[2] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, **1981**, *214*, 1343.

[3] M. Karni, J. Kapp, P. Schleyer, Y. Apeloig *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; Z. Rappaport, Y. Apeloig, Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2001**; *Vol. 3,* (a) C*ap. 5,* S 391, (b) *Cap. 1,* S 1.

[4] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3436.

[5] R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *36*, 231.

[6] M. Kraftory, M. Kapon, M. Botoshansky, *The Chemistry of Organosilicon Chemistry*, Z. Rappoport, Y. Apeloig, *vol. 2, Wiley, Chichester*, **1998**, p. 181, chapter *5*.

[7] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, M. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.

[8] S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9955.

[9] M. Takahashi, S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 347.

[10] T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 886.

[11] T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science*, **2000**, *290*, 504.

[12] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, *106,* 2612; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1997**, *36,* 2503.

[13] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39-52.

[14] A. Grybat, S. Boomagaarden, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1999**, *38,* 2010; S. Willms, A. Grybat, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2000**, *626*, 1148; S. Boomagaarden, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2001**, *627*, 349; S. Boomagaarden, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2001**, *627*, 805.

[15] M. Ichinobe, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3088.

[16] K. Uchiyama, S. Nagendran, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129 (35)*, 10638-10639.

[17] S. Ishida, T. Iwamoto, C Kabuto, M. Kira, *Nature* **2003**, *421*, 725-727.

[18] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271; J. Yoshinobu, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *77*, 37; C. H. Choi, M. S. Gordon *The Chemistry of Organosilicon Compounds* Z. Rappaport, Y. Apeloig, Eds.; John Wiley & Sons: Chichester U.K. **2001**; *Vol. 3, Chap. 15*.

[19] H. Kobayashi, T. Iwamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127 (44)*, 15376-15377.

[20] M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *114,* 1863; *Angew. Chem Int. Ed.* **2002**, *41,* 1785.

[21] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124,* 5930.

[22] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122,* 3524.

[23] N. Wiberg, C. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, *105,* 1140; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1993**, *32,* 923.

[24] N. Wiberg, W. Niedermeyer, G. Fischer, H. Nöth, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1066.

[25] N. Wiberg, S. K. Vasischt, G. Fischer, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2004**, *630*, 1823.

[26] N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2775.

[27] A. Sekiguchi, R. Kijo, M. Ichinone, *Science*, **2004**, *305*, 1755; A. Sekiguchi, R. Kijo, M. Ichinone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 825.

[28] Highlights M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 514-516; M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241-4242.

[29] V. Kravchenko, R. Kijo, A. Sekiguchi, M. Ichinone, R. West, Y. S. Balasz, A. Schmidt, M. Karmi, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(45)*, 14472.

[30] R. Kijo, M. Ichinone, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129(1)*, 26-27.

[31] P. P. Gaspar, R. West *The Chemistry of Organosilicon Compounds* Z. Rappaport, Y. Apeloig, Eds.; John Wiley & Sons: Chichester **1998**; *Vol. 2, Part 3*, S. 2463-2567.

[32] M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275-300.

[33] H. Ottoson, P. G. Steel *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1576-1585.

[34] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutenkunst, G. Gutenkunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191; A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B.

Gutenkunst, G. Gutenkunst, R. K. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. Wong-NG, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667; A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 21.

[35] G. E. Miracle, J. L. Ball, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11598.

[36] N. Tokitoh, K. Wakita, R. Okazaki, S. Nagase, P. V. Schleyer, H. J. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6951.

[37] K. Wakita, N. Tokitoh, R. Okazaki, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5648.

[38] P. S. Skell, E. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1442.

[39] T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5427.

[40] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98,* 163; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1986**, *25,* 164; (ein alternativen Weg zum Decamethylsilicocen) P. Jutzi, A. Klipp, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Silicon Chemistry* **2005**, *3*,151-156.

[41] U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kühle, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531.

[42] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 297, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295.

[43] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. Haaland, H. Belyakov, P. Verne, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.

[44] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785.

[45] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931.

[46] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.

[47] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722; M. Kira, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2333; M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, M. Ichinone, C. Kabuto, L. Ignatovich, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1999**, 263.

[48] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704; B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *209*, 617-618; T. Veszpremi, *Adv. Mol. Struct. Res.* **2000**, *6*, 267; J. M. Dysard, T. Don Tilley, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4726; M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526; B. Gehrhus, P. B. Hitchcook, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*,

1048; N. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165-4183; (N-heterozyklische Germylene) O. Kühl, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 411.

[49] T. Abe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128(13)*, 4228-4229.

[50] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess *Angew. Chem. In.t Ed. Engl.* **2007**, *46(24)*, 4511.

[51] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics*, **2006**, *25(16)*, 3802-3805.

[52] A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics*, **2009**, *28(1)*, 378-381.

[53] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner, D. Chapman, *Organometallics* **2003**, *22*, 3250-3256.

[54] N. Tokitoh, R. Okazaki *Coord. Chem. Rev*. **2000**, *210*, 251.

[55] M. Karni, J. Kapp, P. Schleyer, Y. Apeloig *The Chemistry of Organosilicon Compounds*; Z. Rappaport, Y. Apeloig, Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2001**; *Vol. 3,* (a) *Cap. 1,* S 1, (b) C*ap. 5,* S 391.

[56] G. Molev, D. Bravo-Zhivotovskii, M. Karni, B. Tumanskii, M. Botoshansky, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2784.

[57] A. Sekiguchi, S. Inoue, M. Ichinone, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15160.

[58] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1441.

[59] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, III, P. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science*, **2008**, *321(5892)*, 1069 – 1071.

[60] P. P. Gaspar in M. Jones, Jr., R. Moss *Reactive Intermediates. Bd. I* Wiley Interscience, New York 1978, S. 299 ff sowie *Bd. II*, 1981, S. 335 ff.

[61] Y. N. Tang in R. A. Abramovitch *Reactive Intermediates. Vol 2* Plenum Press, New York **1982**, S. 297.

[62] a) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* **1969**, *81,* 485-493; b) E. A. Chernyshev. N. G. Komalenkova, S. A. Bashkirova, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 129-143; c) E. A. Chernyshev. N. G. Komalenkova, V. G. Bykovchenko, T. S. Kiseleva, M. Ya. Kel'man, *J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl*. **1987**, 1137-1141.

[63] P. L. Timms, *Inorg. Chem.* **1984**, *271*, 129.

[64] R. L. Jenkins, A. J. Wanderwielen, P. S. Ruis, S. R. Gird, M. A Ring, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2968.

[65] H. Bock, B. Solouki, G. Maier *Angew. Chem.* **1985**, *97(3)*, 205-206.

[66] I. Hargittai, G. Schultz, J. Tremmel, N. D. Kagramanov, A. K. Maltsev, A. K., Nefedov, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2895.

[67] B. P. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O. P. Strausz, T. N. Bell, *Chem. Phys. Letters* **1985**, *113*, 67.

[68] R. K. Gosavi, O. P. Strausz, *Chem. Phys. Letters* **1986**, *123, 1,2*, 65.

[69] J. R. Koe, D. R. Powell, J. J. Buffy, S. Hayase, R. West, *Angew. Chem.* **1998**, *110,* 1514-1515; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1998**, *37,* 1441-1442.

[70] L. Birkofer, H. Haddad, H. Zamarlik, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C57-C58.

[71] S.-H. Kang, J. S. Han, W. C. Lim, I. N. Jung, M. E. Lee, B. R. Yoo, *Organometallics* **2006**, *25*, 318-319.

[72] R. F. Trandell, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem*. **1978**, *40*, 1305.

[73] G. D. Cooper, A. R. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5042.

[74] C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. **1953**, 3409.

[75] J. V. Urenovitch, R. Pejic, A. G. McDiarmid, *J. Chem. Soc.* London**, 1963**, 5563.

[76] A. R. Gilbert, G. D. Cooper, *US Patent 2.842.580*, General Electric Co**1955**.

[77] R. H. Baney, J. H. Gaul, Jr., T. K. Hilty, *Organometallics* **1983**, *2*, 859.

[78] U. Herzog, R. Richter, E. Brendler, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 221-228.

[79] F. Babonneau, J. Maquet, C. Bonhomme, R. Richter, G. Roewer, D. Bahloul, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1415.

[80] C. Knopf, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, **2004**.

[81] R. Calas, J. Dunogues, G. Deleris, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 221.

[82] R. Calas, J. Dunogues, G. Deleris, N, Duffaut, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 117.

[83] R. Richter, G. Roewer,U. Böhme, K. Busch, F. Babonneau,H.-P. Martin, E. Müller, *Appl. Oganomet. Chem.* **1997**, *11*, 71.

[84] D. Kummer, A. Balkir, H. Köster, *J. Organomet. Chem.* **1979***, 178*, 29-54.

[85] U. Herzog, G. Roewer, U. Pätzold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 143-147.

[86] C. Knopf, U. Herzog, G. Roewer, E. Brendler, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 14-22.

[87] H. Bürger, P. Moritz, *Organometallics* **1993***, 12*, 4930.

[88] H. Hildebrandt, B. Engels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000***, 626,* 400.

[89] C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3409 - 3412.

[90] A. Kaczmarzyk, G. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 751 - 752.

[91] G. Urry, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 306-312.

[92] A. Kaczmarzyk, M. Millard, J. W. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 421-425.

[93] A. Kaczmarzyk, W. Nuss, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 427 - 433.

[94] A. Kaczmarzyk, M. Millard, G. Urry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 186 - 192.

[95] a) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie,* 4. Aufl., VCH, Weinheim, Bassel, Cambridge, New York **2006**; b) R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shift,* J. Wiley & Sons, Chichester **2002**, 9, S. 6ff; c) R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table,* Academic Press, London, New York, San Fracisco **1978**; d) A. Saika, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2803; e) W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 817; f) F. A. Bowey, *Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopy,* Academic Press, San Diego, New York, Berkeley, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 2nd Ed., **1998**; g) H. Günther, *NMR-Spektroskopie,* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2. Aufl., **1983**; h) D. G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR Spectral properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, **1994**; i) J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, London, **1987**; j) G. Hägele, M. Engelhardt, W. Bönigk, *Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren*, VCH, Weinheim, Bassel, Cambridge, New York **1987**; k) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**; l) K. R. Dixon, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, London, **1987**, 369; m) L. D. Quin, J. Verkade, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, Methods in Stereochemical Analysis*, vol 8, Florida, VCH, **1987**.

[96] E. Seppälä, *Dissertation*, **2005**, Technische Universität Braunschweig.

[97] W.-W. du Mont, L.-P. Müller, L. Müller, S. Vollbrecht, A. Zanin, *J. Organomet. Chem.* **1996***, 521,* 417.

[98] L. Müller , W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, H. C. Marsmann, *J. Organomet. Chem*. **1999**, *579*, 156-163.

[99] L. Müller, *Dissertation*, **1998**, Technische Universität Braunschweig.

[100] G. Fritz, G. Poppenburg, *Angew. Chem.* **1960***, 72*, 208.

[101] J. E. Bryne, C. R. Russ, *J. Organomet. Chem.* **1972***, 38*, 319.

[102] T. A. Banford, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett,* **1972***, 8*, 733.

[103] R. Martens, W.-W. du Mont, L. Lange, *Z. Naturforsch.* **1991***, 46b*, 1609.

[104] R. Martens, W.-W. du Mont,*Chem. Ber.* **1993***, 126*, 1115-1117.

[105] R. Martens, *Dissertation,* **1993**, Universtät Oldenburg.

[106] W.-W. du Mont, L. Müller, R. Martens, P. M. Papathomas, B. A. Smart, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1381-1392.

[107] R. Weisheit, R. Stendel, B. Messbauer, C. Langer, B. Walther, , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, *504*, 147.

[108] D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1986,** *119*, 2767.

[109] F. Gol, G. Hasselkuss, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Z. Naturforsch.,* **1988,** *43b*, 31.

[110] J. Mahnke, A. Zanin, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1998**, *624*, 1447-1454.

[111] J. Mahnke, Dissertation, **2000**, Technische Universität Braunschweig.

[112] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, **1994**, John Wiley & Sons, Inc. NY, *Cap 8. Heterotopic Ligands and Faces (Prostereoisomerism, Prochirality)*, p. 492.

[113] L. Ernst, L. Wittowski, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1653-1663.

[114] M. Karnop, *Dissertation*, **1994**, Technische Universität Braunschweig.

[115] A. Zanin, *Dissertation*, **1994**, Technische Universität Braunschweig.

[116] A. Zanin, M. Karnop, J. Jeske, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *475*, 95-98.

[117] T. Gust, *Dissertation*, **2003**, Technische Universität Braunschweig.

[118] W. W. du Mont, T. Gust, E. Seppälä, C. Wismach, P. G. Jones, L. Ernst, J. Grunenberg, H. C. Marsmann, *Angew. Chem.* **2002***, 114,* 3977-3979, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41,* 3829-3832.

[119] C. Druckenbrodt, W.-W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1998**, *624*, 590-594; W.-W. du Mont, H. Schumann, *Angew. Chem*. **1975**, *87*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 368; W.-W. du Mont, H. Schumann, *J. Organomet. Chem*., **1977**, *128*, 99; W.-W. du Mont, B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 270-276.

[120] W.-W. du Mont, G. Rudolph, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *35*, L341.

[121] D. Bugnariu, *Dissertation*, **2007**, Technische Universität Braunschweig.

[122] B. J. Walker, *Organophosphorus Chemistry*, Penguin library of physical sciences: Chemistry, **1972**, S 20-21.

[123] M. Yoshifuji, M. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984,** 603-606, M. Yoshifuji, I. Shima M. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984***, 25(4)*, 411-414.

[124] H. Takeo, C. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Japan,* **1977***, 50*, 1633-1634.

[125] D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, A. H. Cowley, M. Pakulski, *J. Mol. Struct*., **1989***, 196*, 21-29.

[126] Yu. P. Egorov, M. I. Povolotzkii, V. D. Romanenko, *Theoretical and Experimental Chemistry,* **1988,** *24*, 699.

[127] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron*, **1999**, 14523-14534.

[128] R. Krafczyk, *Dissertation*, **1998**, Technische Universität Braunschweig.

[129] E. Niecke, H. J. Metternich, R. Streubel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 67-69.

[130] C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc*. **1985**, *107*, 8280.

[131] J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, J. Jaud, *Phosphorus, Sulfur* **1983**, *17*, 221-235.

[132] M. Yoshifuji, K. Ando, M. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **1983***, 95*, 416.

[133] M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *Angew. Chem.* **1981***, 93*, 1087-1088, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981,** *20*, 1044.

[134] W.-W. du Mont, T. Severengiz, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1993**, *619*, 1083-1087.

[135] D. D. Perrin, W. L. Amarengo, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paolo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1988**.

[136] G. Fritz, B. Grunert, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1981**, *473*, 59-79.

[137] U. Herzog, G. Roewer, *J. Organomet. Chem*. **1997**, *544*, 217-223.

[138] D. Gudat, E. Niecke, W. Sachs, , *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1987**, *545*, 7-23.

[139] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, L. S. Kahkovskaya, M. I. Povolotskii, *Z. Obshch. Khim*. **1984**, *54*, 2800.

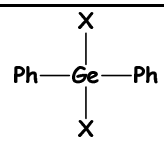
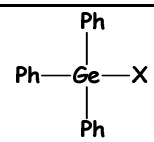
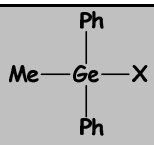
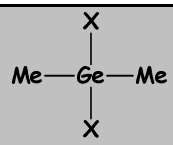
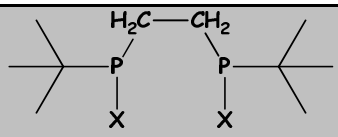
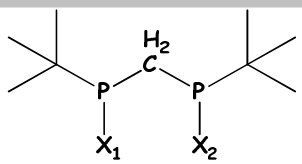
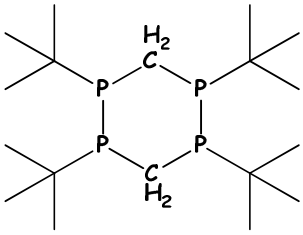
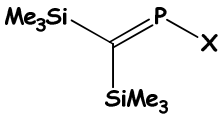
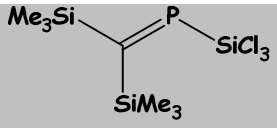
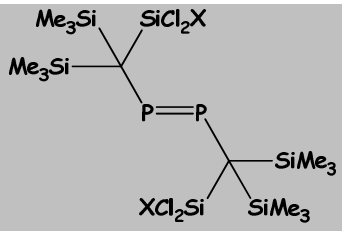
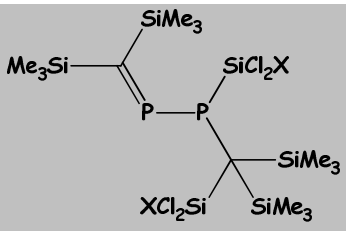
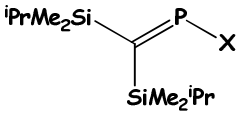
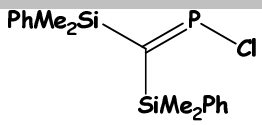
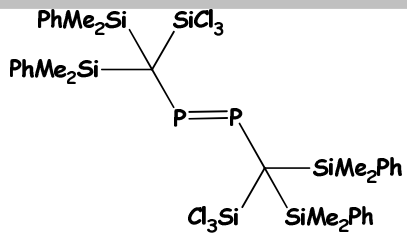
[140] A. Riecke, C. Mitrofan, W.-W. du Mont *nicht veröffentlichte Ergebnisse*.

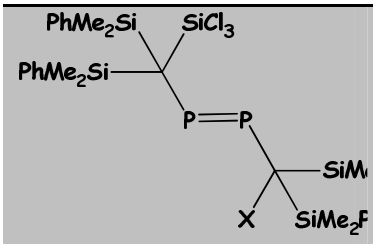
[141] H. Schumann, L. Rösch, *J. Organomet. Chem*., **1973**, *55*, 257; W.-W. du Mont, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, 1974.

[142] M. Fild, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth*. **1973**, *14*, 4-9; W. Wolfsberger, *Chem. Ztg*., **1986**, *110*, 449-450; W. Voskuil, J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim*. **1963**, *82*, 302-304.

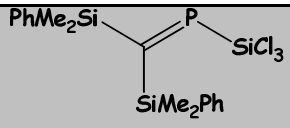
[143] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **1993**, 561-562.

7 Verzeichnis der numerierten Verbindungen

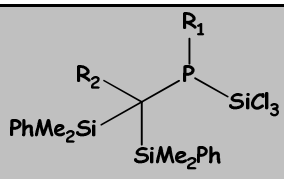
$Me_3SiSiCl_3$ **1**	 **2a** (X=Cl), **2b** (X=$SiCl_3$)	 **3a** (X=Cl), **3b** (X=$SiCl_3$)
 **4a** (X=Cl), **4b** (X=$SiCl_3$)	 **5a** (X=Cl), **5b** (X=$SiCl_3$)	 **6a** (X=Cl), **6b** (X=$SiCl_3$) **6c** (X=$GeCl_3$)
 **7a** ($X_{1,2}$=Cl), **7b** ($X_{1,2}$=$SiCl_3$), **7c** ($X_{1,2}$=$GeCl_3$), **7d** (X_1=Cl, X_2=$SiCl_3$), **7e** (X_1=Cl, X_2=$GeCl_3$)	 **8**	 **9a** (X=Cl), **9b** (X=F) **9c** (X=I)
 **10**	 **11a** (X=Cl), **11b** (X=F) **11c** (X=I)	 **12a** (X=Cl), **12b** (X=F) **12c** (X=I)
 **13a** (X=Cl), **13b** (X=F) **13c** (X=I), **13d** (X=CN)	 **14**	 **15a**



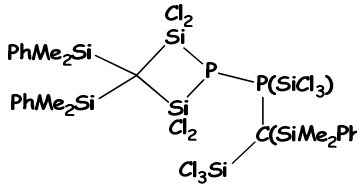
15b



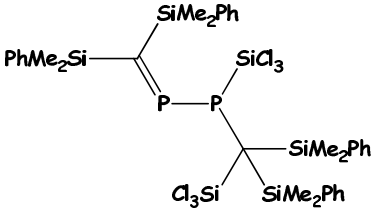
16



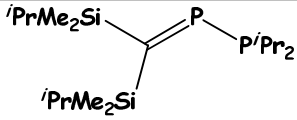
17a (R_1= H, R_2= $SiCl_3$),
17b (R_1=$SiCl_3$, R_2= H),
17c ($R_{1,2}$=H)
17d ($(PhMe_2Si)_2CH\text{-}PH_2$)



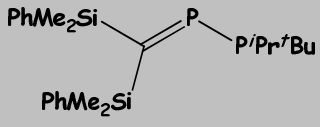
18



19



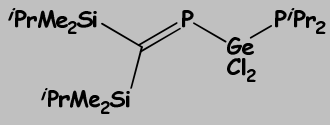
20



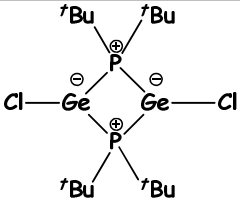
21

$R_1R_2PGeCl_3$

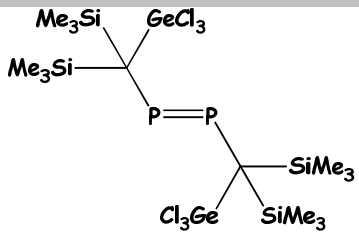
22a ($R_{1,2}$=^{i}Pr),
22b (R_1=^{i}Pr , R_2=^{t}Bu),
22c ($R_{1,2}$=^{t}Bu)



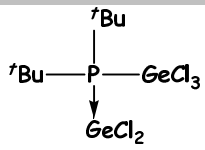
23



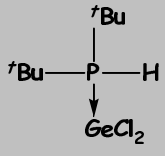
24



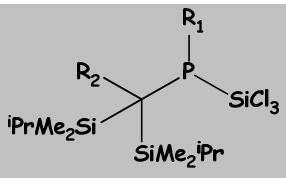
25



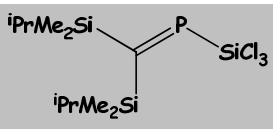
26



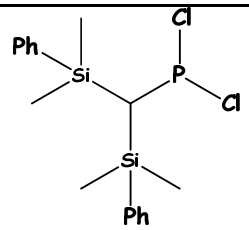
27



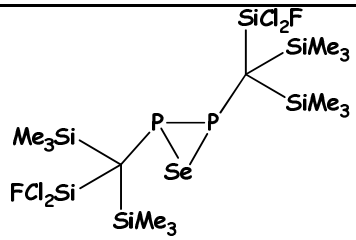
28a (R_1= H, R_2= $SiCl_3$),
28b (R_1=$SiCl_3$, R_2= H),
28c ($R_{1,2}$=H)



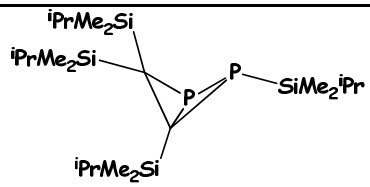
29



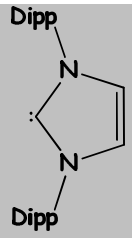
30



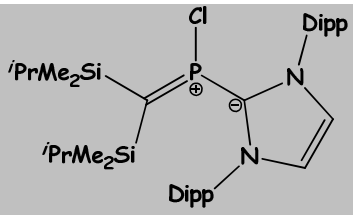
31



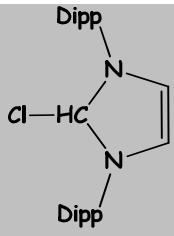
32



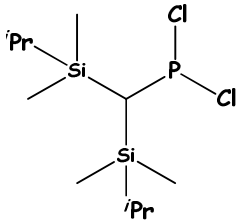
33



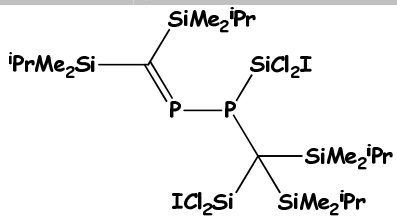
34



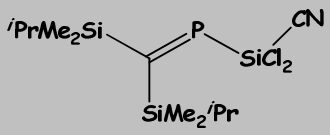
35



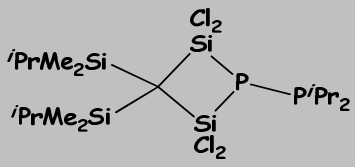
36



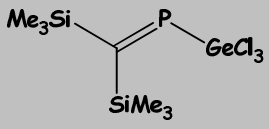
37



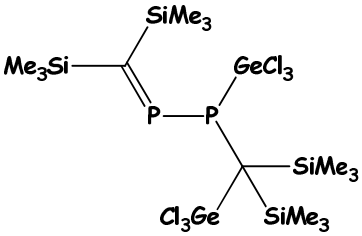
38



39



40



41

$(^{t}Bu_2P)_2GeCl_2$

42

8 Anhang

8.1 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung	ca.	circa	ppm	parts per million
ber.	berechnet	gef.	gefunden	RT	Raum Temperatur
eq.	Äquivalent	d	Tage	Tab.	Tabelle
bzw.	beziehungsweise	Gl.	Gleichung	Std.	Stunden
I	Intensität	min	Minuten	Kp.	Kochpunkt
Bsp.	Beispiel	Lsg.	Lösung	Ref.	Referenz

R	Alkyl	Ph	Phenyl
Me	Methyl	^{i}Pr	Isopropyl
^{t}Bu	Tert.-Buthyl	Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl	Diox	Dioxan
TMS	Tetramethylsilan	THF	Tetrahydrofuran

NMR	Nuclear magnetic resonance	MS	Massenspektrometrie
EI	Elektronische Ionisation	EA	Elementaranalyse
Hz	Hertz	s	Singulett
	Torsionswinkel	d	Dublett
Fp.	Schmelzpunkt	t	Triplett
ppm	*parts per million*	m	Multiplett
δ	chemische Verschiebung	m/z	Masse/Ladungs-Quotient

8.2 Strukturdaten

8.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 15b

Strukturkennzeichen	**mitro1**
Summenformel	C_{34} H_{44} Cl_6 P_2 Si_6
Molmasse	895.87
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Zelldimensionen	a = 9.4125(4) Å
	b = 10.9299(4) Å
	c = 11.8668(4) Å
Zellvolumen	1055.39(7) $Å^3$
Z	1
Berechnete Dichte	1.410 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.679 mm^{-1}
F(000)	464
Kristallgröße	0.44 x 0.31 x 0.21 mm^3
Gemessener Θ Bereich	2.85 to 31.50°
Index Grenzen	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -17<=l<=17
Anzahl der gemessenen Reflexe	37527
Unabhängige Reflexe	6912 [R(int) = 0.0206]
Vollständigkeit bis Θ = 31.50°	98.3 %
Absorptionkorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. Transmission	0.8705 and 0.7543
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F^2 (Full-matrix)
Data / Restraints / Parameter	6912 / 0 / 221
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.045
Enddgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0590
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0601

Größtes Maximum und Minimum	0.478 and -0.304 e.Å^{-3}

Tabelle 8.2.1.1 Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å^{2}x 10^3) für **15b**. U(eq) wird berechnte als ein drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	X	Y	Z	U(eq)
P	4888.3(2)	5540.5(2)	4116.3(2)	12.8(1)
C(1)	8135.9(10)	5798.0(9)	1159.8(8)	13.3(2)
C(2)	8968.3(10)	6567.2(9)	-154.1(9)	16.3(2)
C(3)	8754.7(12)	6285.6(10)	-1139.8(9)	20.7(2)
C(4)	7718.2(12)	5226.1(11)	-835.7(10)	22.1(2)
C(5)	6916.9(12)	4420.3(10)	462.2(10)	20.5(2)
C(6)	7130.2(11)	4702.1(9)	1445.3(9)	17.0(2)
C(7)	8667.7(10)	4650.9(9)	3742.6(9)	15.6(2)
C(8)	10014.9(10)	7483.7(10)	1829.0(10)	18.1(2)
C(9)	6503.9(9)	6934.4(8)	3183.6(8)	9.9(1)
C(10)	4334.6(9)	9078.0(8)	2438.9(8)	11.9(1)
C(11)	4607.0(10)	10418.6(9)	2229.4(9)	14.4(2)
C(12)	3459.9(11)	11089.2(9)	2714.9(9)	17.7(2)
C(13)	2018.2(11)	10420.5(11)	3442.8(10)	20.5(2)
C(14)	1716.9(10)	9090.1(10)	3666.3(10)	19.3(2)
C(15)	2859.2(10)	8432.4(9)	3160.2(9)	15.3(2)
C(16)	7382.7(10)	9402.8(9)	378.2(9)	16.3(2)
C(17)	4941.3(11)	7213.6(9)	1092.9(9)	16.2(2)
Cl(1)	7911.9(2)	6802.0(2)	5408.6(2)	15.3(1)
Cl(2)	4789.4(2)	8123.5(2)	5330.8(2)	14.3(1)
Cl(3)	7969.3(2)	9661.9(2)	3084.2(2)	17.1(1)
Si(1)	6746.6(3)	7806.1(2)	4179.4(2)	10.7(1)
Si(2)	8332.3(3)	6217.4(2)	2494.9(2)	11.1(1)
Si(3)	5834.4(3)	8153.3(2)	1763.0(2)	10.4(1)

Tabelle 8.2.1.2 Bindunglängen [Å] für **15b**.

P-C(9)	**1.8863(8)**	**C(10)-C(11)**	**1.4007(12)**
P-P#1	2.0347(4)	C(10)-C(15)	1.4039(12)
C(1)-C(2)	1.4025(12)	C(10)-Si(3)	1.8762(9)
C(1)-C(6)	1.4040(13)	C(11)-C(12)	1.3930(13)
C(1)-Si(2)	1.8763(9)	C(12)-C(13)	1.3867(14)
C(2)-C(3)	1.3931(14)	C(13)-C(14)	1.3892(14)
C(3)-C(4)	1.3854(15)	C(14)-C(15)	1.3902(13)
C(4)-C(5)	1.3907(15)	C(16)-Si(3)	1.8656(9)
C(5)-C(6)	1.3901(14)	C(17)-Si(3)	1.8720(9)
C(7)-Si(2)	1.8663(9)	Cl(1)-Si(1)	2.0553(3)
C(8)-Si(2)	1.8670(9)	Cl(2)-Si(1)	2.0332(3)
C(9)-Si(1)	1.8522(9)	Cl(3)-Si(1)	2.0476(3)
C(9)-Si(2)	1.9495(8)		
C(9)-Si(3)	1.9663(8)		

Tabelle 8.2.1.3 Bindungswinkel [°] für **15b**.

C(9)-P-P#1	**106.83(3)**	**C(12)-C(13)-C(14)**	**119.84(9)**
C(2)-C(1)-C(6)	117.53(8)	C(13)-C(14)-C(15)	120.01(9)
C(2)-C(1)-Si(2)	121.67(7)	C(14)-C(15)-C(10)	121.33(9)
C(6)-C(1)-Si(2)	120.80(7)	C(9)-Si(1)-Cl(2)	114.73(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.04(9)	C(9)-Si(1)-Cl(3)	113.15(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.32(9)	Cl(2)-Si(1)-Cl(3)	105.178(14)
C(3)-C(4)-C(5)	119.69(9)	C(9)-Si(1)-Cl(1)	113.19(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.93(9)	Cl(2)-Si(1)-Cl(1)	105.621(14)
C(5)-C(6)-C(1)	121.41(9)	Cl(3)-Si(1)-Cl(1)	103.992(13)
Si(1)-C(9)-P	112.13(4)	C(7)-Si(2)-C(8)	108.00(4)
Si(1)-C(9)-Si(2)	112.43(4)	C(7)-Si(2)-C(1)	107.50(4)
P-C(9)-Si(2)	109.26(4)	C(8)-Si(2)-C(1)	109.55(4)

Si(1)-C(9)-Si(3)	109.97(4)	C(7)-Si(2)-C(9)	113.03(4)
P-C(9)-Si(3)	101.91(4)	C(8)-Si(2)-C(9)	110.40(4)
Si(2)-C(9)-Si(3)	110.65(4)	C(1)-Si(2)-C(9)	108.28(4)
C(11)-C(10)-C(15)	117.45(8)	C(16)-Si(3)-C(17)	107.85(4)
C(11)-C(10)-Si(3)	122.76(6)	C(16)-Si(3)-C(10)	108.74(4)
C(15)-C(10)-Si(3)	119.77(7)	C(17)-Si(3)-C(10)	106.20(4)
C(12)-C(11)-C(10)	121.42(8)	C(16)-Si(3)-C(9)	113.51(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.93(9)	C(17)-Si(3)-C(9)	111.78(4)
		C(10)-Si(3)-C(9)	108.48(4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

8.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11b

Strukturkennzeichen	**fun**
Summenformel	C_{14} H_{36} Cl_4 F_2 P_2 Si_6
Molmasse	614.71
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Zelldimensionen	a = 9.0403(8)Å □= 78.123(4)°
	b = 11.7897(11) Å □= 83.721(4)°
	c = 15.3920(12) Å □ = 71.683(4)°
Zellvolumen	1522.3(2) $Å^3$
Z	2
Berechnete Dichte	1.341 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.746 mm^{-1}
F(000)	640

Kristallgröße	0.22 x 0.22 x 0.14 mm^3
Gemessener Θ Bereich	2.38 to 32.71°
Index Grenzen	-13<=h<=13, -17<=k<=17, -23<=l<=23
Anzahl der gemessenen Reflexe	69019
Unabhängige Reflexe	11153 [R(int) = 0.0313]
Vollständigkeit bis Θ = 31.50°	99.9 %
Max. and min. Transmission	0.9028 and 0.8531
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F^2 (Full-matrix)
Data / Restraints / Parameter	11153 / 0 / 244
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.023
Enddgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0604
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0635
Größtes Maximum und Minimum	0.586 and -0.370 e.$Å^{-3}$

Tabelle 8.2.2.1 Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($Å^2$x 10^3) für **11b**. U(eq) wird berechnte als ein drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	X	Y	Z	U(eq)
P(1)	1016.3(3)	5210.3(2)	9832.1(2)	17.3(1)
Si(1)	-328.1(3)	6873.5(2)	8079.5(2)	15.3(1)
Si(2)	2467.5(3)	7149.9(2)	9071.2(2)	17.7(1)
Si(3)	-1003.4(3)	7839.7(2)	9860.9(2)	21.2(1)
Cl(1)	-1676.9(4)	9607.8(2)	9224.1(2)	33.7(1)
Cl(2)	-288.4(4)	7827.3(3)	11075.6(2)	36.4(1)
F(1)	-2612.0(8)	7518.7(6)	10084.4(5)	32.7(2)
C(1)	453.4(10)	6830.3(7)	9215.9(5)	14.6(1)
C(2)	-57.4(11)	8191.9(8)	7243.6(6)	20.7(2)
C(3)	677.4(13)	5446.0(9)	7638.4(7)	23.8(2)
C(4)	-2462.0(12)	7040.9(11)	8183.3(8)	29.0(2)
C(5)	3762.3(11)	6181.1(10)	8306.9(7)	23.4(2)

C(6)	2330.1(15)	8779.4(10)	8634.5(9)	32.6(2)
C(7)	3445.3(1)	6723.4(3)	10151.5(1)	34.0(2)
P(2)	5374.9(2)	5429.4(1)	4411.9(1)	15.7(1)
Si(4)	2035.2(2)	6995.3(1)	3922.7(1)	17.9(1)
Si(5)	5107.6(1)	7816.4(1)	3221.8(1)	14.7(1)
Si(6)	3843.9(1)	7753.9(1)	5199.6(1)	17.5(1)
Cl(3)	2298.2(2)	9459.1(1)	5069.8(1)	30.5(1)
Cl(4)	5891.8(1)	7867.6(1)	5554.5(1)	32.7(1)
F(2)	3207.7(1)	7036.9(1)	6067.9(1)	26.5(1)
C(8)	4043.1(9)	7040.9(7)	4225.6(5)	13.2(1)
C(9)	950.7(11)	8475.7(9)	3245.0(7)	25.2(2)
C(10)	2278.6(14)	5751.8(10)	3288.3(8)	30.4(2)
C(11)	791.8(12)	6708.5(11)	4949.0(8)	29.8(2)
C(12)	4915.2(14)	7286.6(10)	2190.7(6)	26.9(2)
C(13)	7243.7(11)	7395.4(10)	3392.0(7)	25.0(2)
C(14)	4362.8(12)	9511.5(8)	3045.6(7)	24.6(2)

Tabelle 8.2.2.2 Bindunglängen [Å] für **11b**.

P(1)-C(1)	**1.8855(8)**	**P(2)-C(8)**	**1.8855**
P(1)-P(1)#1	2.0370(5)	**P(2)-P(2)#2**	2.0423
Si(1)-C(2)	1.8650(9)	**Si(4)-C(10)**	1.8684(11)
Si(1)-C(4)	1.8687(10)	**Si(4)-C(9)**	1.8693
Si(1)-C(3)	1.8691(10)	**Si(4)-C(11)**	1.8719(11)
Si(1)-C(1)	1.9423(9)	**Si(4)-C(8)**	1.9422
Si(2)-C(5)	1.8628(11)	**Si(5)-C(12)**	1.8643(10)
Si(2)-C(6)	1.8695(11)	**Si(5)-C(14)**	1.8687
Si(2)-C(7)	1.8701(3)	**Si(5)-C(13)**	1.8705
Si(2)-C(1)	1.9531(9)	**Si(5)-C(8)**	1.9482
Si(3)-F(1)	1.5998(7)	**Si(6)-F(2)**	1.5824
Si(3)-C(1)	1.8307(9)	**Si(6)-C(8)**	1.8307
Si(3)-Cl(2)	2.0397(4)	**Si(6)-Cl(4)**	2.0375
Si(3)-Cl(1)	2.0417(4)	**Si(6)-Cl(3)**	2.0406

Tabelle 8.2.2.3 Bindungswinkel [°] für **11b**.

C(1)-P(1)-P(1)#1	**106.09(3)**	**C(10)-Si(4)-C(11)**	**107.48(6)**
C(2)-Si(1)-C(4)	107.08(5)	C(9)-Si(4)-C(11)	107.45(5)
C(2)-Si(1)-C(3)	108.80(5)	C(10)-Si(4)-C(8)	111.02(4)
C(4)-Si(1)-C(3)	107.34(5)	C(9)-Si(4)-C(8)	110.88(4)
C(2)-Si(1)-C(1)	110.95(4)	C(11)-Si(4)-C(8)	110.83(4)
C(4)-Si(1)-C(1)	111.09(5)	C(12)-Si(5)-C(14)	109.69(5)
C(3)-Si(1)-C(1)	111.41(4)	C(12)-Si(5)-C(13)	106.75(5)
C(5)-Si(2)-C(6)	109.72(5)	C(14)-Si(5)-C(13)	106.39(5)
C(5)-Si(2)-C(7)	107.01(3)	C(12)-Si(5)-C(8)	109.91(4)
C(6)-Si(2)-C(7)	106.63(4)	C(14)-Si(5)-C(8)	112.75(4)
C(5)-Si(2)-C(1)	108.37(4)	C(13)-Si(5)-C(8)	111.12(4)
C(6)-Si(2)-C(1)	113.59(5)	F(2)-Si(6)-C(8)	113.2
C(7)-Si(2)-C(1)	111.32(3)	F(2)-Si(6)-Cl(4)	104.1
F(1)-Si(3)-C(1)	114.59(4)	C(8)-Si(6)-Cl(4)	113.9
F(1)-Si(3)-Cl(2)	103.85(3)	F(2)-Si(6)-Cl(3)	103.6
C(1)-Si(3)-Cl(2)	113.53(3)	C(8)-Si(6)-Cl(3)	114.0
F(1)-Si(3)-Cl(1)	103.53(3)	Cl(4)-Si(6)-Cl(3)	107.1
C(1)-Si(3)-Cl(1)	113.33(3)	Si(6)-C(8)-P(2)	112.2
Cl(2)-Si(3)-Cl(1)	107.026(18)	C(14)-Si(5)-C(13)	106.39(5)
Si(3)-C(1)-P(1)	111.41(4)	C(12)-Si(5)-C(8)	109.91(4)
Si(3)-C(1)-Si(1)	110.99(4)	C(14)-Si(5)-C(8)	112.75(4)
P(1)-C(1)-Si(1)	108.41(4)	C(13)-Si(5)-C(8)	111.12(4)
Si(3)-C(1)-Si(2)	112.94(4)	Si(6)-C(8)-Si(4)	111.1
P(1)-C(1)-Si(2)	100.95(4)	P(2)-C(8)-Si(4)	107.4
Si(1)-C(1)-Si(2)	111.67(4)	Si(6)-C(8)-Si(5)	111.6
C(8)-P(2)-P(2)#2	106.6	P(2)-C(8)-Si(5)	102.0
C(10)-Si(4)-C(9)	109.05(5)	Si(4)-C(8)-Si(5)	112.1